



**HAL**  
open science

# Nouvelles utilisations des isotopes du chrome comme traceurs environnementaux

Mélie Cornet

► **To cite this version:**

Mélie Cornet. Nouvelles utilisations des isotopes du chrome comme traceurs environnementaux. Sciences de la Terre. Université de Lyon, 2021. Français. NNT : 2021LYSEN050 . tel-04396453

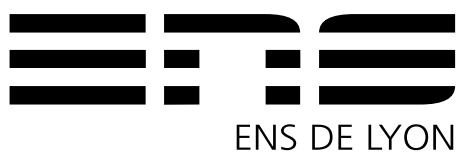
**HAL Id: tel-04396453**

**<https://theses.hal.science/tel-04396453v1>**

Submitted on 16 Jan 2024

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Numéro National de Thèse : 2021LYSEN050

## THÈSE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

opérée par

**L'École Normale Supérieure de Lyon**

**École Doctorale N°52**

**Physique et Astrophysique de Lyon (PHAST)**

**Discipline : Sciences de la Terre**

**Spécialité de doctorat : Géochimie Isotopique**

Soutenue publiquement le 28/10/2021, par :

**Mélie CORNET**

---

# Nouvelles utilisations des isotopes du chrome comme traceurs environnementaux

---

Devant le jury composé de :

JEANDEL Catherine	Directrice de recherche	LEGOS OMP	Rapporteure
CHARLET Laurent	Professeur	Univ. Grenoble Alpes	Rapporteur
TRINQUIER Anne	Ingénieure	Ifremer	Examinatrice
PILI Éric	Directeur de recherche	CEA	Examineur
BOURDON Bernard	Directeur de recherche	ENS de Lyon	Directeur de thèse
FITOUSSI Caroline	Chargée de recherche	ENS de Lyon	Co-encadrante







# Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier les membres du jury qui ont accepté d'évaluer mon travail de thèse ; merci à Catherine Jeandel, Laurent Charlet, Anne Trinquier et Éric Pili.

Je souhaiterais ensuite exprimer mes sentiments de gratitude à l'égard tous-tes ceux qui m'ont permis d'accomplir ce travail dans des conditions idéales.

Merci Bernard de m'avoir fait confiance pour la réalisation de ce projet de recherche qui m'a passionnée et appris beaucoup, tant sur le plan personnel que scientifique. Merci pour ton accompagnement, et également pour tes blagues toujours à propos !

Merci Caroline pour ton encadrement sans faille, ainsi que pour l'écoute et la motivation que tu m'as prodiguées en toutes circonstances et qui m'ont permis d'aller jusqu'au bout.

Merci à tous-tes les deux pour nos discussions scientifiques qui m'ont toujours aidée à y voir plus clair et plus loin, merci pour vos conseils et pour la belle relation que nous avons tissée au cours de ces années.

I would like to thank all the team of Professor Abhas Singh at the Civil Engineering Department of the Indian Institute of Technology Kanpur, who welcomed me during my field trip in April 2019. I would like to give special thanks to Professor Abhas Singh who greatly helped me in the preparation of the field trip, to Piyush Jaiswal from the NGO "Eco Friends" and to Aditya Shekhar who accompanied me during the several days in the field and did all the preliminary analysis of the samples. Finally, I would like to warmly thank Tathagata Bandyopadhyay, who helped me a lot with the sampling and the analysis and who have also been a great companion during my whole stay in Kanpur, making it an unforgettable memory to me.

Merci aux membres de mon comité de suivi : Agnès Laboudigue, Guillemette Ménot et Éric De-bayle, qui m'ont prodigué de précieux conseils.

---

Mon Quentin, tu as été un co-bureau fabuleux durant ces années au labo, mais d'abord et surtout tu es un ami incroyable. Je m'estime tellement chanceuse d'avoir croisé ton chemin, et je ne te remercierai jamais assez pour le soutien immense que tu m'as apporté et pour chaque instant de bonheur passé à tes côtés. C'est vraiment toi le best (vraiment).

Delphine, ma Dédé, merci pour ta belle énergie, tes gratouilles, tes coups de mains pour tailler Quentin (qui nous le rend bien), pour faire pousser des p'tites plantes dans le bureau et pour ton écoute indéfectible.

Merci à tous-tes les deux d'être des personnes aussi géniales. La perspective de vous retrouver tous les matins m'a remplie de bonheur. Je n'aurai très probablement pas pu faire cette thèse sans vous, et très sûrement pas eu autant de fou-rires et de calins !

Merci à la team Prapout'-Brodiouss'-Besseyre et compagnie : Sam, PJ, Marianne, Jeannot, Chloé et Marine, qui ont amené une merveilleuse ambiance au labo comme en dehors. Vous allez me manquer et j'espère que nous aurons encore l'occasion de se faire des weekend légendaires !

Merci Manue d'avoir été là pour nous aider, faciliter notre travail en salle blanche, nous remotiver, boire des coups et partager nos petits et gros déboires de chercheur-ses en herbe.

Merci tout plein à Marie-Jeanne pour être la meilleure gestionnaire qui soit, la vie au labo serait bien compliquée et terne sans toi. Merci aussi pour ta bouture (et désolée d'avoir cassé ta petite boule en verre hihi) !

Merci à Elsa de m'avoir formée en salle blanche et sur les spectros, et de m'avoir aidée dans la purification et l'analyse de certains échantillons. Merci aussi pour les heures à parler de tout et de rien en surveillant le passeur de (feu) l'Element !

Merci à Matthieu de m'avoir initiée à l'utilisation du TIMS.

Merci à Florent pour ton assistance sur les spectro élémentaires.

Un immense merci à tous-tes les collègues du labo pour votre accueil, vos conseils, et aussi pour nos débats parfois houleux mais qui se sont toujours bien finis !

Merci Fanny de m'avoir montré l'exemple, aidée et accompagnée tout au long de ces belles années. Ces heures de footing, séries, apéros et ateliers en tous genres me sont si précieuses, tout comme l'est notre amitié.

Théo, Ulysse, vous êtes des personnes très inspirantes tant sur le plan scientifique que personnel. Merci pour toutes les belles discussions, et pour les moments incroyables passés à Barcelone !

Shanis, merci pour ton écoute sans faille, tes relectures, tes conseils toujours avisés et surtout pour tous les merveilleux moments partagés depuis 8 ans, autour d'une table garnie de bons petits

---

plats comme autour d'une table de mixage.

Merci Noémie pour notre complicité à la coloc et dans les bars à chats ! Se retrouver à Lyon et habiter ensemble a été une joie immense pour moi, j'espère que nous garderons ce beau lien très longtemps et que nous aurons à nouveau l'occasion de bivouaquer dans le petit bidon de Christie.

Merci à mon groupe d'ami-es de Lyon et d'ailleurs, qui m'a offert des années merveilleuses pleines de découvertes, d'émulation collective et de très beaux moments partagés. Merci Ugroux pour tes repas délicieux, merci Chris pour les lourds-Rus, merci Auriane pour les escapades nocturnes, merci Paul nos appels, merci Lozéea pour les manifs, merci Lola pour la douceur, merci Éric pour tes blagues, merci Arnaud pour les heures passées à nous expliquer les règles de Game of Thrones et merci Oscar pour notre passion partagée du vélo !

Merci Maxime pour les beaux souvenirs que nous avons construits ensemble. Je repense avec beaucoup de tendresses à nos discussions passionnées et passionnantes, aux soirées passées à cuisiner et deviner les bpm, et au précieux soutien que tu m'as apporté.

Merci aux Blancs-pêches : Cassandra, Ariana, Jules, Timothée, Emilien. Je suis très heureuse que vous nous ayez ouvert la porte de votre univers enchanté plein de bienveillance, de super musique et de styles vestimentaires éblouissants !

Un énorme bisous à mes Dudesses éparpillées aux quatre coins de la planète (ou du moins de France) : Flora, Barion, Juliette, Anne So et Élo. Nos années de prépa à jouer au billard et cuisiner des cookies me manquent parfois, mais je suis heureuse de voir les beaux parcours de vie que nous empruntons, et qui j'espère nous rassemblerons à nouveau très vite.

Merci à mes colocs, actuel-les ou passé-es : Oussama, Juliette, Monica, Sido, Léonard, Tania, (ainsi que ceux qui paient le loyer en mignonnerie : Yetta et Maluche). Tous ces journées passées ensemble à faire des jeux de société et à cuisiner des blettes et des navets m'ont permis de garder un esprit (presque) sain dans un corps (presque) sain !

Merci à ceux que j'ai moins vu récemment pour diverses raisons, mais qui gardent une place toute spéciale dans mon cœur : Ann, Aaron, Hugo, Lola j'espère avoir dorénavant le temps de vous rendre visite plus souvent !

Un immense et affectueux merci à mes parents pour m'avoir soutenue et accompagnée vers la personne que je suis aujourd'hui. Vos visites, envois de colis de chocolats, relectures et votre confiance indéfectible m'a permis de croire en moi et d'aller jusqu'au bout.

Sélim, j'espère que tu apprécieras le fait que je t'ai quand même laissé soutenir le premier (c'était la seule raison pour laquelle j'ai attendu bien sûr) ! J'espère réussir à te rendre fier de moi comme je le suis toi !



---

Merci ma Coco de m'avoir soutenue, réconfortée (et parfois supportée j'avoue). Merci pour notre belle complicité et pour tous les souvenirs incroyables que nous nous sommes forgés, du bout du monde aux toits de Lyon. Merci pour toute l'empathie, la tendresse et l'amour que tu m'as apportés durant ces années et que je chéris.

# Liste des abréviations

**ADU** : Diuranate d'ammonium (*Ammonium Diuranate*)

**BCS** : Sulfate de Chrome Basique (*Basic Chromium Sulfate*)

**COPR** : Charrées de chrome (*Chromium Ores Processing Residues*)

**FS** : Décalage en champ (*Field Shift*)

**IS** : Décalage isotopique (*Isotope Shift*)

**MDF** : Fractionnement dépendant de la masse (*Mass Dependent Fractionation*)

**MIE** : Effet d'isotope magnétique (*Magnetic Isotope Effect*)

**MIF** : Fractionnement indépendant de la masse (*Mass Independent Fractionation*)

**MS** : Décalage en masse (*Mass Shift*)

**NFSE** : Effet de décalage en champ nucléaire (*Nuclear Field Shift Effect*)

**PST** : Tank de sédimentation primaire (*Primary Settling Tank*)

**SST** : Tank de sédimentation secondaire (*Secondary Settling Tank*)

**UASB** : Couverture de boues anaérobies à flux ascendant (*Upflow Activated Sludge Blanket*)

**UOC** : Concentré minier d'uranium (*Uranium Ore Concentrate*)

**TIMS** : Spectromètre de masse à ionisation thermique (*Thermo-Ionization Mass Spectrometer*)



# Table des matières

<b>Remerciements</b>	<b>1</b>
<b>Liste des abréviations</b>	<b>5</b>
<b>Table des matières</b>	<b>7</b>
<b>1 Introduction</b>	<b>11</b>
I. Géochimie du chrome . . . . .	13
A. Les isotopes du chrome . . . . .	13
B. Les états d'oxydation du chrome . . . . .	14
C. Le chrome à la surface et sub-surface de la Terre . . . . .	15
II. Pollutions en chrome et méthodes de remédiation . . . . .	16
A. Sources et localisations des pollutions . . . . .	16
B. Méthodes de remédiation . . . . .	18
III. L'utilisation des isotopes du chrome en traçage environnemental . . . . .	19
IV. Approche de la thèse et structure du manuscrit . . . . .	20
<b>2 Étude des fractionnements isotopiques indépendants de la masse</b>	<b>29</b>
I. Effets dépendants de la masse . . . . .	30
A. Fractionnements thermodynamiques . . . . .	30
B. Fractionnements cinétiques . . . . .	32
II. Effet de décalage en champ nucléaire . . . . .	33
A. Le décalage isotopique . . . . .	34
B. Quantification de l'effet de décalage en champ nucléaire . . . . .	36
C. Décalage en champ et système isotopique du chrome . . . . .	39
III. Effet d'isotope magnétique . . . . .	41
A. Moment Magnétique Nucléaire et Interactions Hyperfines . . . . .	41
B. Réactions spin-sélectives . . . . .	41

C.	Effet d'isotope magnétique et réactions de photo-oxydation du chrome . . . . .	44
IV.	Conclusions . . . . .	45
<b>3</b>	<b>Matériel et Méthodes</b>	<b>51</b>
I.	Protocoles chimiques . . . . .	52
A.	Démarche d'élaboration et de validation du protocole . . . . .	52
B.	Préparation des échantillons solides . . . . .	53
C.	Dissolution des échantillons . . . . .	54
D.	Purification chimique du chrome . . . . .	56
II.	Analyse des fractionnements indépendants de la masse du chrome par spectromètre de masse à ionisation thermique. . . . .	59
A.	Principe des mesures par TIMS . . . . .	59
B.	Mesure de la composition isotopique du chrome . . . . .	62
C.	Évaluation de la qualité des mesures isotopiques . . . . .	77
III.	Conclusion . . . . .	86
<b>4</b>	<b>Mass-independent fractionation of chromium isotopes during the photo-oxidation of Chromium(III) in solution</b>	<b>93</b>
I.	Introduction . . . . .	94
II.	Material and methods . . . . .	96
A.	Material . . . . .	96
B.	Photo-oxidation experiments . . . . .	96
C.	Cr species separation by ion-exchange chromatography . . . . .	97
D.	Determination of the mass independent isotopic variations in Cr(III) and Cr(VI) . . . . .	98
III.	Results and discussions . . . . .	99
A.	Oxidation of Cr(III) . . . . .	99
B.	Equilibrium and reduction of Cr(VI) . . . . .	99
C.	Equilibrium mass-independent fractionation . . . . .	100
D.	Effect of pH on mass-independent fractionation . . . . .	103
E.	Kinetic effects on mass independent fractionation . . . . .	104
IV.	Conclusions and implications . . . . .	105
V.	Compléments sur les procédures . . . . .	107
A.	Protocole de séparation du chrome trivalent et hexavalent . . . . .	107
B.	Mesure des rendements de la réaction d'oxydation au spectromètre de masse ICP-MS iCAP Q . . . . .	109

C.	Absence de fractionnements induits par la chimie de séparation . . . . .	109
<b>5</b>	<b>MIF et suivi de pollutions en chrome - Kanpur, Uttar Pradesh</b>	<b>115</b>
I.	Contexte géologique et description des échantillons . . . . .	116
A.	Génération de charrées de chrome par extraction de sels de chrome et leurs caractéristiques . . . . .	116
B.	Utilisation des sels de chrome dans les procédés de tannage et traitement des effluents . . . . .	123
C.	Traitement des effluents en station d'épuration . . . . .	126
D.	Evaluation de l'impact environnemental des rejets liés à l'activité d'extraction du chrome et à l'activité des tanneries dans la région de Kanpur . . . . .	127
II.	Travail d'échantillonnage réalisé sur terrain . . . . .	132
A.	Climat de la région de Kanpur . . . . .	132
B.	Collecte et conditionnement des échantillons . . . . .	132
C.	Analyses sur le terrain . . . . .	133
III.	Résultats . . . . .	135
A.	Caractéristiques des charrées de chrome, échantillons de tanneries et de traitement en station d'épuration . . . . .	135
B.	Caractéristiques physiques et chimiques des eaux de nappes . . . . .	137
C.	Distribution du Cr dans les aquifères . . . . .	139
D.	Variations isotopiques indépendantes de la masse . . . . .	141
IV.	Interprétations . . . . .	145
A.	Correction du fractionnement dépendant de la masse et type de fractionnement indépendant de la masse . . . . .	145
B.	Absence de MIF dans les charrées de chrome, échantillons de tannerie et de station d'épuration . . . . .	146
C.	Fractionnements indépendants de la masse dans les eaux de nappes souterraines	147
V.	Conclusions . . . . .	150
<b>6</b>	<b>Étude des MIF au sein des minerais uranifères et durant les procédés de purification de l'uranium</b>	<b>165</b>
I.	Introduction . . . . .	166
II.	Description des échantillons . . . . .	168
A.	Minerais uranifères . . . . .	168
B.	Production des concentrés miniers d'uranium . . . . .	172

C.	Raffinage, conversion des concentrés miniers d'uranium et fabrication du combustible nucléaire . . . . .	175
III.	Résultats . . . . .	176
A.	Minerais uranifères . . . . .	176
B.	Échantillons provenant des étapes de purification et concentrés miniers d'uranium . . . . .	177
IV.	Interprétations . . . . .	179
A.	Validation de la correction du fractionnement dépendant de la masse et type de fractionnement indépendant de la masse . . . . .	179
B.	Origine des signature des minerais d'uranium . . . . .	182
C.	Influence du procédé de purification de l'uranium . . . . .	185
V.	Conclusions . . . . .	186
<b>7</b>	<b>Conclusions et perspectives</b>	<b>195</b>

# **Chapitre 1**

## **Introduction**



Le chrome est un élément connu et utilisé par les humains depuis plusieurs siècles, voire millénaires. Des statues ainsi que des armes revêtues d'oxydes de chrome ont été exhumées du mausolée de l'empereur Qin, datant du III<sup>e</sup> siècle avant J.C. [Luo (1993)]. Ce revêtement permettait d'empêcher l'oxydation de ces pièces. Ce n'est que bien des siècles plus tard, au XVIII<sup>e</sup> siècle, que le chrome a été « redécouvert » par les occidentaux, grâce à Louis-Nicholas Vauquelin qui produisit de l'oxyde de chrome ( $\text{CrO}_3$ ) par mélange de crocoïte ( $\text{PbCrO}_4$ ) et d'acide chlorhydrique. Les couleurs vives des composés de ce métal lui ont valu l'appellation de « chrome ». Il a ensuite été rapidement employé dans l'industrie pour la préparation de nombreux colorants utilisés pour les tissus et les papiers peints. A la fin du XIX<sup>e</sup> siècle, son intérêt pour le tannage des peaux ainsi que dans la composition d'alliages métalliques a été également remarqué.

Désormais extrait de la chromite, le chrome est aujourd'hui toujours largement utilisé dans les industries citées précédemment. Malheureusement, son utilisation intensive va de pair avec de graves problèmes de pollution des sols, de l'air et de l'eau dans les zones hébergeant les industries utilisant cet élément. En effet, si le chrome trivalent est un nutriment essentiel pour les organismes humains et animaux [Anderson (1981)] [Pechova and Pavlata (2008)], le chrome hexavalent est quant à lui cancérigène par inhalation ou ingestion [Sedman et al. (2006)] [Halasova et al. (2009)] [Sun et al. (2015)], peut causer des dermatites [Shelnutt et al. (2007)], et est toxique pour les plantes [Nagajyoti et al. (2010)]. L'ampleur des dégâts associés à cette pollution est telle qu'elle a reçu la funeste reconnaissance d'être classée parmi les pires problèmes environnementaux actuels, aux côtés des pollutions en plomb, mercure et radionucléides [Bernhardt and Gysi (2016)]. Les processus industriels aujourd'hui responsables des pollutions en chrome hexavalent sont nombreux : tannerie, galvanoplastie, traitement des surfaces métalliques, refroidissement, activités minières, raffinage du pétrole, production de pâte à papier, installations nucléaires, et production de pigments [Saha et al. (2011)] [Gao and Xia (2011)] [Sharma et al. (2012)] [Hori et al. (2015)] [Kumari et al. (2017)]. L'activité des tanneries de cuir en particulier est responsable de 40 % de l'utilisation totale du chrome à travers le monde [Barnhart (1997)].

Depuis la moitié du XX<sup>e</sup> siècle, cette industrie a été transférée principalement dans les pays à l'économie émergente : la Chine en est le leader, suivie par le Brésil, l'Italie, la Russie et l'Inde [Mascianà (2015)]. Au cours des dernières décennies, le développement des politiques environnementales a conduit à la mise en place de réglementations strictes concernant la gestion des déchets de tannerie et de production des sels de chrome utilisés par celles-ci. Cependant, de nombreux déchets solides et liquides ont été rejetés dans l'environnement avant l'application de ces mesures, et dans certaines zones les techniques d'épuration mises en place ne suffisent pas à traiter le volume d'effluent généré par l'activité des tanneries [Avudainayagam et al. (2003)] [Freese et al. (2014)] [Sinha et al. (2006)].

De nombreux travaux de recherche visant à définir ces pollutions, leurs sources et leur évolution au cours du temps ont été menés, caractérisant la minéralogie des déchets solides [Geelhoed et al. (2002)] [Matern (2017)], les concentrations en chrome dans les sols et les eaux souterraines [Singh et al. (2013)] [Matern et al. (2017)] ainsi que la composition isotopique dépendant de la masse en chrome des eaux souterraines [Kanagaraj and Elango (2019)]. Ce travail de thèse propose l'utilisation d'un nouvel outil pour la caractérisation et le suivi de pollution : l'étude des fractionnements isotopiques indépendants de la masse du chrome.

## I. Géochimie du chrome

Le chrome est un métal de transition occupant dans le tableau périodique une place au sein du groupe VIB. Son nombre de charge est égal à 24 et son nombre de masse à 51.9961. La configuration électronique du Cr métal est  $[\text{Ar}]3d^54s^1$ .

Le chrome présente ainsi les propriétés particulières des métaux de transition, qui sont les suivantes [Motzer (2004)] :

- Forment des alliages entre eux et avec les éléments du groupe des métaux.
- Possèdent une température de fusion ainsi qu'une densité élevée, les électrons sur l'orbitale  $d$  reliant solidement les atomes entre eux au sein de la maille cristalline.
- Forment des composés généralement très colorés : les électrons de basse énergie situés sur les orbitales  $d$  passent sur une orbitale  $d$  d'énergie supérieure par absorption d'énergie. Lorsque ces électrons retournent à leur position originelle ils libèrent une énergie spécifique produisant des raies lumineuses de couleur spécifique.
- De la même façon que les éléments du groupe des métaux, ils forment des sels. Les métaux de transition auront tendance à former spécifiquement des complexes ioniques avec une valence négative dominante (exemple :  $\text{CrO}_4^{2-}$ ).

### A. Les isotopes du chrome

Le chrome présente quatre isotopes stables ( $^{50}\text{Cr}$ ,  $^{52}\text{Cr}$ ,  $^{53}\text{Cr}$ ,  $^{54}\text{Cr}$ ) avec des abondances naturelles respectives de 4.35 %, 83.79 %, 9.50 % et 2.36 % [Shields et al. (1966)]. Parmi ces isotopes, trois sont non-radiogéniques ( $^{50}\text{Cr}$ ,  $^{52}\text{Cr}$ ,  $^{54}\text{Cr}$ ), et un ( $^{53}\text{Cr}$ ) est radiogénique et issu de la désintégration du nucléide éteint  $^{53}\text{Mn}$ , qui possède une demi-vie de 3.7 Ma [Honda and Imamura (1971)]. Le système isotopique du chrome possède de très nombreux domaines d'application en géochimie et cosmochimie. Il a par exemple été utilisé pour comprendre les processus de formation du Système Solaire [Trinquier et al. (2007)] [Trinquier et al. (2008)] [Birck and Allègre (1988)], pour étudier l'état d'oxydation de l'atmosphère et de l'océan au Précambrien [Frei et al. (2009)] [Cole et al. (2016)] ainsi

que pour tracer l'état redox des sols et nappes phréatiques et reconstituer le devenir de polluants [Ellis (2002)][Zink et al. (2010)]. Nous détaillerons ces applications dans la troisième partie de ce chapitre.

## B. Les états d'oxydation du chrome

Le chrome est très sensible à l'état redox du milieu dans lequel il se trouve. Il peut se trouver sous les états d'oxydation allant de -II à +VI. Cependant, seuls deux états sont stables à la surface de la Terre : le chrome trivalent Cr(III) et le chrome hexavalent Cr(VI) [Mertz (1969)]. La valence du chrome est contrôlée par les conditions de potentiel redox et de potentiel hydrogène du milieu au sein duquel il se trouve (Figure 1.1).

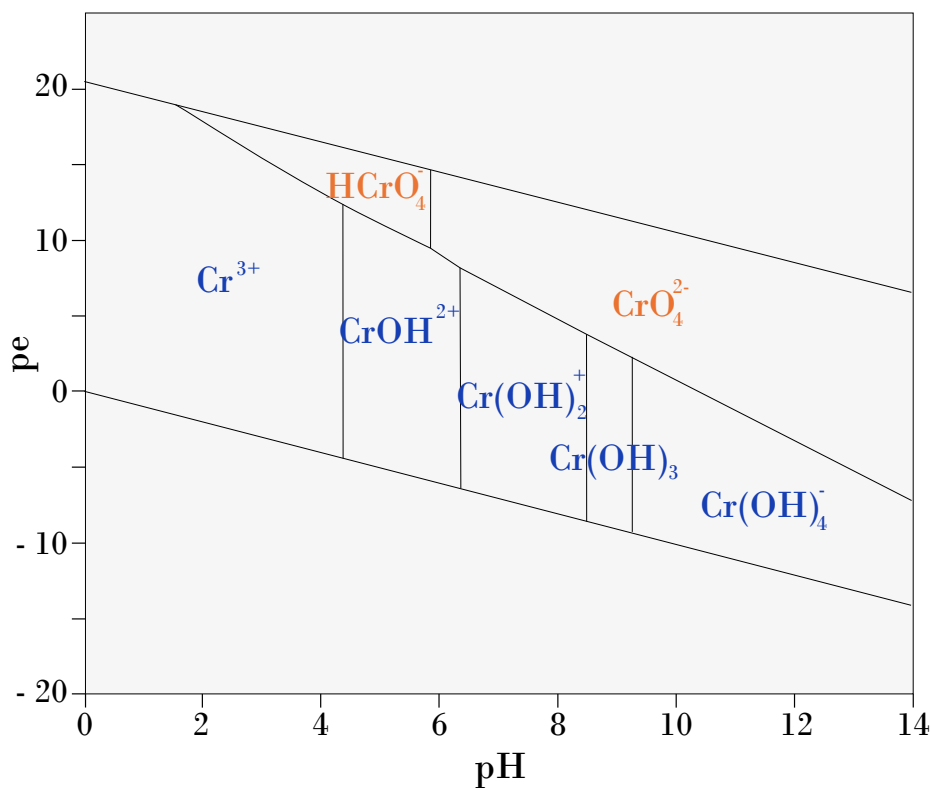
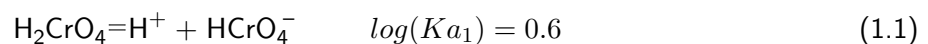
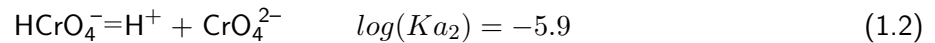


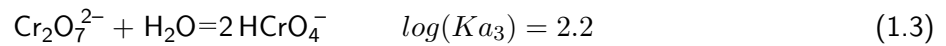
Figure 1.1 | Diagramme pe-pH du chrome. Les espèces trivalentes sont bleu tandis que les espèces hexavalentes sont en orange.  $[Cr]_{total} = 10^{-6}M$ . D'après Larsen et al. (2016).

Le Cr(III) forme des oxyhydroxydes et des oxydes, peu solubles en solution et donc immobiles aux valeurs de pH retrouvées dans l'environnement. En revanche, le Cr(VI) étant un fort agent oxydant, il n'existe en solution que sous la forme d'espèces solubles oxygénées, selon les deux équilibres suivants (Figure 1.1) :





De plus, pour des concentrations supérieures à 0,01 mol.L<sup>-1</sup> l'ion chromate se dimérise selon la réaction suivante, conduisant à la formation de l'ion dichromate :



Au sein des systèmes biologiques les concentrations en chromate sont inférieures à 0.01 mol.L<sup>-1</sup>, la présence de dichromate est donc considérée comme insignifiante, d'autant plus aux valeurs de pH physiologiques (entre 7 et 8) [Avudainayagam et al. (2003)]. De même, dans des contextes de pollution environnementale au chrome, la concentration en chromate est inférieure de plusieurs ordres de grandeur à la limite de 0.01 mol.L<sup>-1</sup> [Bhattacharya et al. (2020)].

### C. Le chrome à la surface et sub-surface de la Terre

Le chrome est le 21<sup>e</sup> élément le plus abondant dans la croûte terrestre, avec une abondance moyenne de 100 µg/g de roche [Barnhart (1997)]. Environ 40 minéraux comportant du chrome ont été répertoriés à ce jour, la chromite (FeOCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) étant le seul minéral utilisé dans l'extraction de l'élément [Adriano (1986)]. Dans les sols, la concentration en chrome dépend du matériel dont celui-ci est issu. La concentration naturelle de chrome dans les sols peut varier de l'état de traces à plusieurs pourcents, avec une moyenne mondiale autour de 50 µg/g selon la littérature considérée [Bartlett and James (1988)]. Les concentrations élevées se retrouvent notamment dans les sols issus de l'érosion de roches ultrabasiques (1800 µg/g de Cr) et basaltiques (200 µg/g de Cr). Les schistes et argiles peuvent également présenter une forte concentration en chrome (en moyenne 120 µg/g de Cr) [Nriagu and Kabir (1995)].

Bartlett and James (1988) proposent une synthèse du cycle du chrome dans les eaux et sols que nous résumerons ici (Figure 1.2). La spéciation des chromates dans les sols est dominée par HCrO<sub>4</sub><sup>-</sup> et CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Il peut être séquestré par réactions d'adsorption et de précipitation, par incorporation dans les végétaux, ou par lessivage. Une partie des chromates peut être réduite par les composés carbonés au cours de la photosynthèse, ou par réaction avec Fe<sup>2+</sup>, S<sup>2-</sup> ou avec de la matière organique issue de la décomposition microbienne dans les sols. Cette étape, nommée *déchromification*, est capitale car elle réduit la forme hexavalente et toxique du chrome en sa forme trivalente non-toxique. Le Cr(III) dans les sols est lié à une grande variété de ligands organiques, le rendant insoluble et peu réactif. Cependant, certains ligands tels que les citrates peuvent conduire à la mobilisation du Cr(III) et à son oxydation par contact avec des surfaces riches en oxydes de manganèse. Ces surfaces se forment par oxydation du manganèse avec l'oxygène atmosphérique ou les micro-organismes du sol. Plusieurs

études indiquent également la photo-oxydation comme processus responsable de la transformation du Cr(III) en Cr(VI) [Zhang and Bartlett (1999)] [Cieřla et al. (2004)] [Dai et al. (2010)].

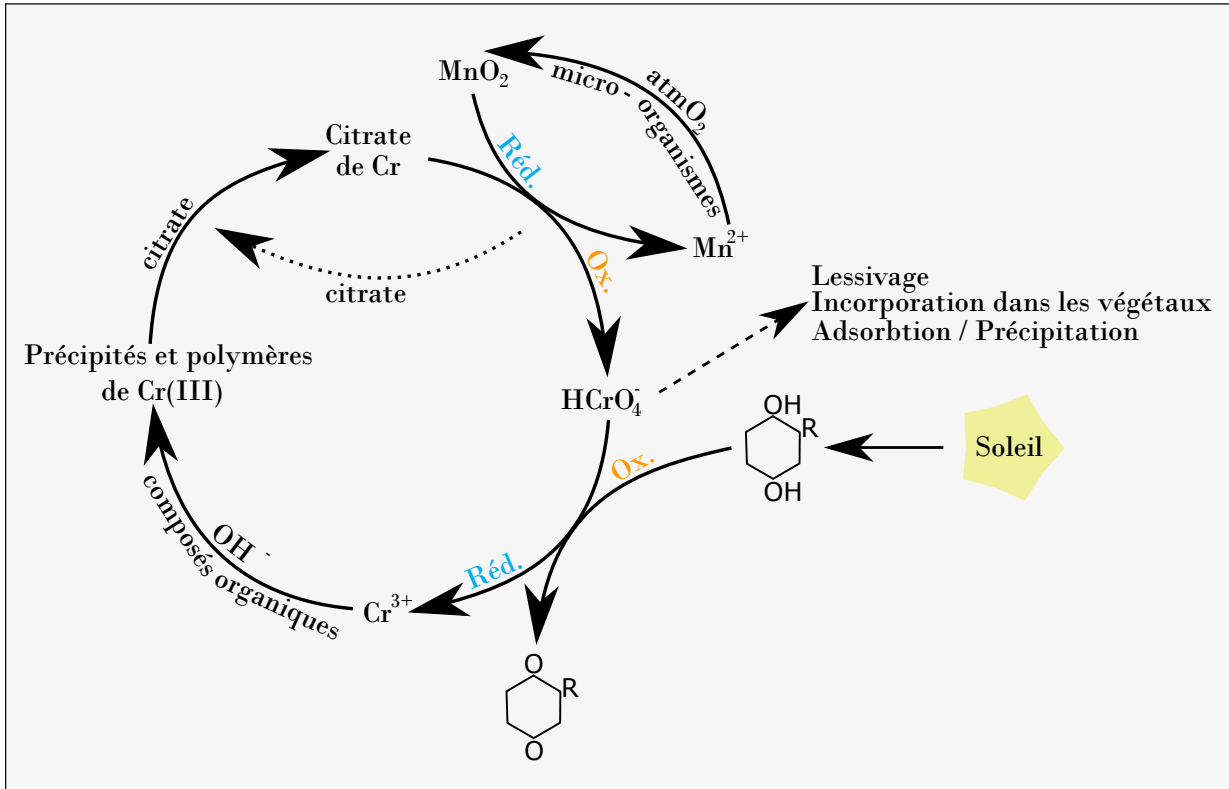


Figure 1.2 | Cycle du chrome dans le sol et les eaux. Modifié d'après Bartlett and James (1988).

La mobilité verticale du Cr(VI) est favorisée au sein des sols alcalins, indiquant une moins bonne capacité de sorption des espèces chromées dans ces derniers [Cary et al. (1977)]. L'adsorption des espèces trivalentes du chrome sur les argiles (montmorillonite et kaolinite) augmente avec l'augmentation du pH [Griffin et al. (1977)]. En effet, avec l'augmentation du pH la charge de surface des minéraux devient plus négative, le Cr(III) étant chargé positivement son adsorption est ainsi favorisée. La comparaison effectuée par Griffin et al. (1977) démontre que, à pH égal, le Cr(III) est adsorbé en moyenne 30 à 300 fois plus que le Cr(VI) sur les deux types d'argiles. Le Cr(III) et le Cr(VI) sont incorporés de façon équivalentes dans les végétaux [Huffman and Allaway (1973)]. Le chrome adsorbé par les plantes reste principalement localisé au niveau des racines, se présentant sous forme soluble au niveau des vacuoles des cellules racinaires [Shewry and Peterson (1974)].

## II. Pollutions en chrome et méthodes de remédiation

### A. Sources et localisations des pollutions

Le chrome est présent dans tous les compartiments de l'environnement : sols, eaux et air. Même si certaines zones contaminées peuvent l'être par des processus naturels de lessivage de roches riches

en chrome [Oze et al. (2007)] [Becquer et al. (2003)], la grande majorité des pollutions est d'origine anthropique.

Les émissions aériennes de Cr sont principalement dues aux activités de production de ferrochromes (12 360 tonnes de Cr/an), d'acier de chrome (520 tonnes de Cr/an) et de combustion de charbon (1564 tonnes de Cr/an) [Nriagu and Kabir (1995)]. Les particules de Cr sont généralement déposées dans un rayon de quelques centaines de mètres autour de la source [Bourne and Rushin (1950)].

Les principales sources de pollution en chrome par émissions aqueuses sont résumées dans le Tableau 1.1.

Procédé industriel	Emission (ppm de Cr en sortie)	État d'oxydation du chrome
Galvanoplastie	Traces - 600	Cr(VI)
Décapage des métaux	600	Cr(VI)
Tannage du cuir	40	Cr(III)
Tours de refroidissement	10 - 60	Cr(VI)
Colle d'origine animale	475 - 600	Cr(VI)
Teinture textile	1	Cr(III)
Teinture de fourrures	20	Cr(III)
Lessive industrielle	1.2	Cr(VI)

Tableau 1.1 | Principales sources d'émissions aqueuses de Cr. D'après NRCC (1976).

Les eaux de surface et souterraines sont également polluées par le dépôt en extérieur de déchets solides. Ceux-ci sont principalement des charrées de chrome (ou *Chromium Ores Processing Residues* en anglais, COPR), sous-produits de l'extraction du chrome à partir de la chromite (le processus générant ces déchets est détaillé dans le chapitre 5 partie I. A.). Ces charrées de chrome ont été par le passé utilisées comme matériel pour réaliser des travaux de comblement à proximité des usines d'extraction, comme ce fut le cas dans la périphérie de Glasgow, Écosse et dans le New Jersey, États Unis [Farmer et al. (1999)]. Ceci a conduit à une forte pollution des zones à proximité avec des concentrations en Cr(VI) pouvant atteindre 15 600 mg/kg de sol à Glasgow, où l'usine d'extraction des sels de chrome a fermé en 1968 [Farmer et al. (2002)] [Geelhoed et al. (2002)]. Dans les pays à l'économie émergente où l'activité de tannerie est très dynamique, le regroupement en clusters des usines d'extraction des sels de chrome avec de nombreuses usines de tannage cause de graves problèmes de pollution des eaux et sols. A Hazaribagh, Bangladesh, zone regroupant environ 200 tanneries, il a été estimé en 2011 qu'environ 7.7 millions de litres d'eaux contaminées et 88 millions de tonnes de déchets solides étaient rejetés quotidiennement [Bhuiyan et al. (2011)]. Les eaux souterraines collectées dans la zone présentent une concentration moyenne en chrome de 5.27 mg/L, ce qui est bien supérieur aux recommandations de l'organisation mondiale de la santé qui préconise une valeur maximale de 0.05 mg/L [World Health Organization (2017)]. Il est estimé

que 1.8 millions de personnes sont actuellement menacées par la pollution en chrome associée aux tanneries, une grande majorité étant concentrée dans le nord de l'Inde et au Bangladesh (Figure 1.3).

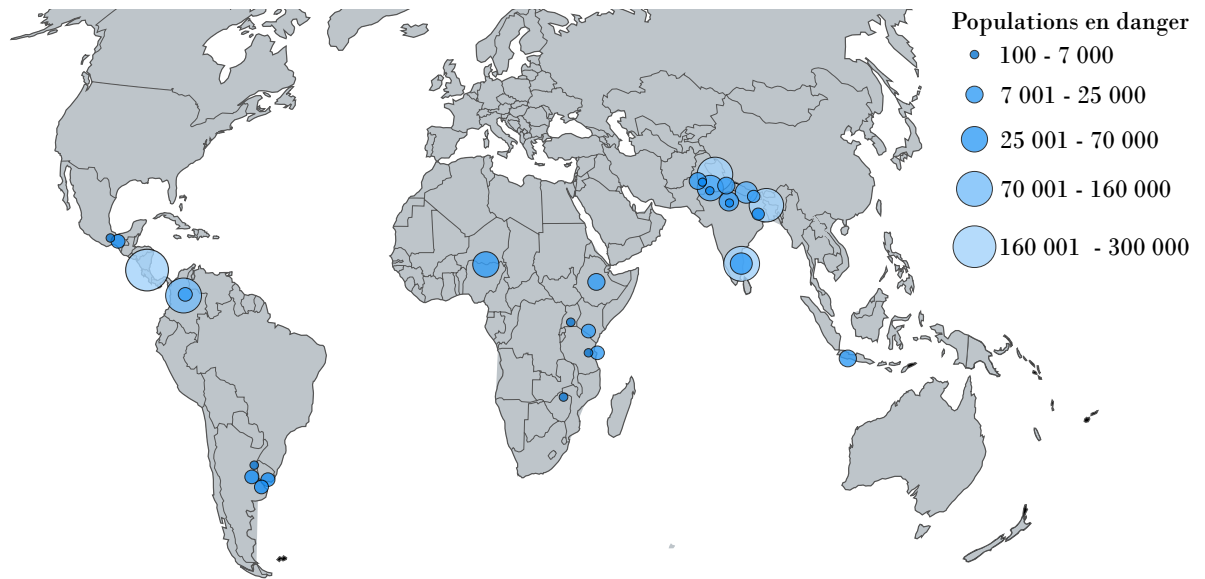


Figure 1.3 | Populations menacées par la pollution issue de l'activité des tanneries. Les estimations de population sont basées sur une étude des sites pollués connus. D'après Harris and McCartor (2011).

## B. Méthodes de remédiation

Il existe à ce jour de nombreuses techniques efficaces de remédiation des pollutions en chrome, qui reposent soit sur des procédés physico-chimiques soit des procédés biologiques (Figure 1.4).

Les procédés physico-chimiques incluent l'osmose inverse [Çimen (2015)], les procédés électrochimiques [Lakshmiathiraj et al. (2008)], la séparation sur résine échangeuse d'ions [Rengaraj et al. (2001)], l'adsorption sur du charbon actif [Pérez-Candela et al. (1995)] et l'excavation et solidification [Witek-Krowiak (2013)]. Ces technologies présentent les désavantages de générer une grande quantité de déchets solides et d'être généralement coûteuses en énergie [Seh-Bardan et al. (2012)]. Le développement de techniques moins coûteuses, plus efficaces et respectueuses de l'environnement, a conduit à l'élaboration de méthodes reposant sur l'activité de micro-organismes résistants (bactéries, champignons et levures) [Fernández et al. (2018)]. La dépollution des eaux contaminées peut ainsi être effectuée par biotransformation (réduction du Cr(VI) en Cr(III)) [Dey and Paul (2016)] [Ksheminska et al. (2008)], bioaccumulation [Chojnacka (2010)] et/ou biosorption [Shokri Khoubestani et al. (2015)] [Huang et al. (2016)]. La dépollution des métaux lourds au sein des eaux usées par les micro-organismes est un sujet de recherche très actif actuellement [Fernández et al. (2014)]. Enfin, l'atténuation naturelle (par sorption, réduction et/ou précipitation du contaminant dans le sol) peut également être envisagée dans certains contextes [Hellerich et al. (2008)].

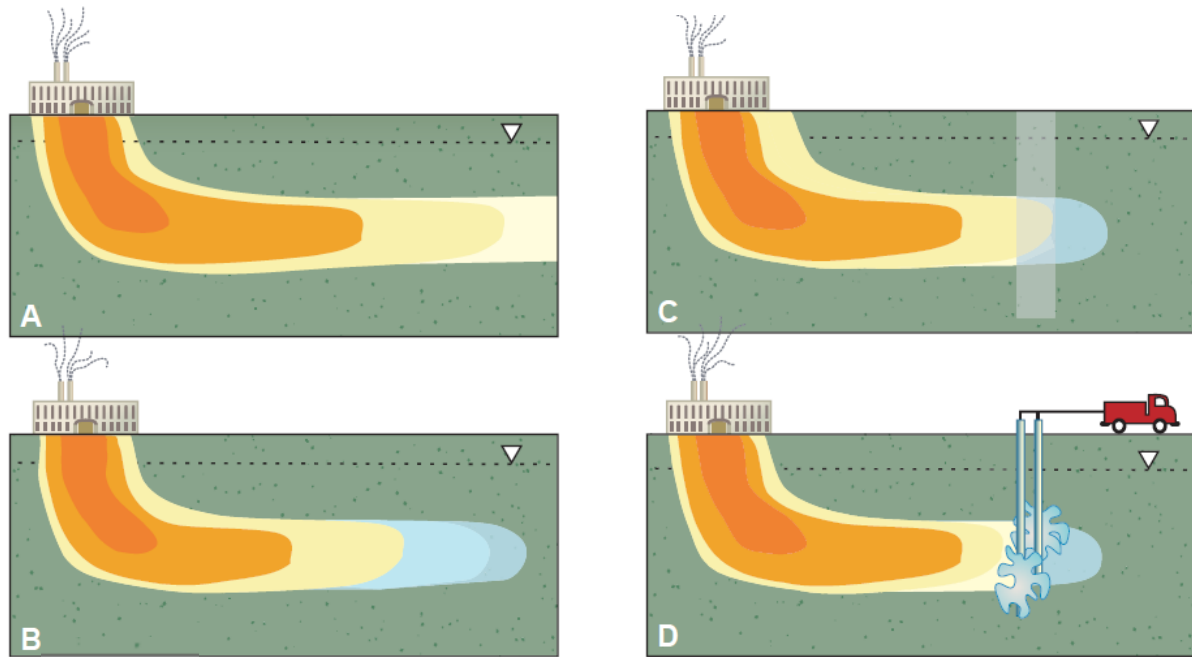


Figure 1.4 | Stratégies de remédiation des eaux souterraines. (A) Pas de remédiation. (B) Dépollution par atténuation naturelle. (C) Dépollution par barrière réactive. (D) Injection d'un réducteur ou de stimulants de l'activité bactérienne. D'après Blowes (2002).

### III. L'utilisation des isotopes du chrome en traçage environnemental

Schauble et al. (2004) et Ottonello and Zuccolini (2005) ont estimé théoriquement des fractionnements à l'équilibre dépendants de la masse (MDF) de l'ordre du pourmille ou supérieur lors de réactions d'oxydo-réduction et de complexation d'espèces chromées. Ces types de réactions étant prépondérantes dans la chimie du chrome au sein des eaux et sols, l'analyse des fractionnements isotopiques dépendants de la masse se révèle être un outil pertinent pour obtenir des informations sur l'origine et/ou le suivi de pollutions. Comme les fractionnements isotopiques sont considérés comme très peu affectés par les phénomènes de dilution ou d'adsorption [Ellis et al. (2004)], cet outil peut éviter certains écueils de la caractérisation de pollution uniquement par la concentration des espèces chromées dans les réservoirs pollués. Des études ultérieures à celles d'Ellis et al. (2004) ont cependant montré que les phénomènes d'adsorption du Cr(VI) pouvaient engendrer des fractionnements isotopiques [Frank et al. (2019)].

Toutes les études caractérisant la composition isotopique dépendante de la masse en chrome utilisent la notation  $\delta$  :

$$\delta^i Cr = \left[ \frac{({}^i Cr / {}^{52} Cr)_{\text{écht}}}{({}^i Cr / {}^{52} Cr)_{\text{standard}}} - 1 \right] \times 10^3 \quad (1.4)$$

avec  $i = 50, 53$  ou  $54$ . Cette notation permet la comparaison d'un rapport isotopique mesuré à la valeur d'un standard de référence.



De nombreuses études ont démontré l'utilité de l'étude des MDF afin de distinguer une source de pollution anthropique d'une source naturelle (e.g. [Novak et al. \(2014\)](#) et [Kanagaraj and Elango \(2019\)](#)). L'étude réalisée par [Novak et al. \(2014\)](#) analyse la composition isotopique de roches pouvant être à l'origine de contaminations en chrome, d'eaux issues du lessivage de ces roches ainsi que d'eaux polluées de source anthropique. Elle révèle ainsi que les eaux polluées par les activités industrielles (ici galvanisation, tanneries et industries chimiques) ont une composition isotopique significativement ( $p < 0.001$ ) plus enrichie en isotopes lourds que les eaux issues du lessivage de roches (ici serpentines).

De plus, l'analyse des MDF du chrome dans les eaux souterraines polluées révèle que cet outil peut s'avérer un bon traceur des pollutions et de leurs remédiations. En effet, lors des réactions de réduction du Cr(VI) en Cr(III), une augmentation de la valeur de  $\delta^{53}\text{Cr}$  dans la phase oxydée a été mesurée ([Ellis \(2002\)](#) : +3.4 ‰, [Berna et al. \(2010\)](#) : + 2.38 ‰ et + 3.07 ‰, [Sikora et al. \(2008\)](#) : + 1.8 ‰ à + 4.4 ‰, [Kitchen et al. \(2004\)](#) : + 2.9 ‰ à + 4.7 ‰, [Jamieson-Hanes et al. \(2012\)](#) : jusqu'à + 5.0 ‰). Les expériences en laboratoire ont démontré que l'amplitude du fractionnement associé à la réduction est dépendante du type de mécanisme à l'origine de cette réaction [[Ellis \(2002\)](#)] [[Berna et al. \(2010\)](#)] [[Zink et al. \(2010\)](#)]. Il est ainsi possible de suivre et parfois de déterminer le type de la ou des réaction(s) de réduction du chrome, qu'elles soient abiotiques (par des minéraux contenant du  $\text{Fe}^{2+}$  par exemple) et/ou biologiques (par activité de micro-organismes).

Cependant, pour la majorité des analyses réalisées à partir d'échantillons naturels collectés sur le terrain, il s'avère que les interprétations à partir des MDF mesurés sont quelques fois compliquées du fait du manque de corrélation entre les concentrations en Cr(VI) et les valeurs de  $\delta^{53}\text{Cr}$ . Ce problème peut être dû à une mauvaise prise en compte des effets de sorption, de précipitation ou de certains processus biologiques [[Jamieson-Hanes et al. \(2012\)](#)] [[Economou-Eliopoulos et al. \(2014\)](#)]. De plus, lorsque les effets de fractionnements cinétiques et de fractionnement thermodynamique à l'équilibre se superposent, il peut être compliqué de déterminer les processus subi par le polluant [[Zink et al. \(2010\)](#)] et leur modélisation est donc complexe et fortement dépendante des conditions locales (e.g. [Wanner and Sonnenthal \(2013\)](#)). Enfin, certaines expériences d'oxydation du Cr(III) par des oxydes de manganèse en laboratoire ont conduit à la production de Cr(VI) appauvri en  $^{53}\text{Cr}$ , ce qui va à l'encontre des mesures effectuées sur les échantillons naturels [[Bain and Bullen \(2005\)](#)].

#### IV. Approche de la thèse et structure du manuscrit

Les problèmes rencontrés lors de l'étude des fractionnements dépendants de la masse pour le traçage de pollutions suggèrent la recherche de nouveaux traceurs. Bien que des signatures isotopiques non-dépendantes de la masse du chrome (anomalies nucléosynthétiques et effets de décroissance radioactive) aient déjà été étudiées dans les domaines de la cosmochimie (e.g. [Birck and Allègre](#)

(1984), Trinquier et al. (2007), Zhu et al. (2021)), les fractionnements isotopiques du chrome indépendants de la masse (MIF) n'ont jamais été utilisés comme traceurs environnementaux. Ce qui n'était pas envisageable il y a quelques années du fait de la trop faible précision des méthodes de mesure [Schauble (2007)] est désormais rendu possible aujourd'hui grâce aux récents développements de la spectrométrie de masse [Trinquier (2005)][Göpel et al. (2015)][Mougel et al. (2018)][Zhu et al. (2021)] qui permettent désormais de mesurer des variations isotopiques de l'ordre du ppm.

Le but de ce travail de recherche est de déterminer si les fractionnements indépendants de la masse du chrome peuvent se révéler des traceurs environnementaux efficaces. Afin de répondre à cette problématique, la reproduction en laboratoire de la réaction de photo-oxydation du chrome et l'étude des fractionnements isotopiques indépendants de la masse qui y sont associés sont tout d'abord étudiés. Cette première étape permet d'observer une éventuelle signature isotopique caractéristique de ce type de réaction et également de mieux contraindre les paramètres régissant le fractionnement. Ensuite, les méthodes de mesures des anomalies isotopiques en chrome développées pour la cosmochimie sont appliquées sur des échantillons terrestres pollués (sols, eaux et étapes des processus industriels et d'épuration) de la région de Kanpur, Uttar Pradesh (Inde). L'étude d'un cas de pollution de grande ampleur et aux sources multiples fournit ainsi un panorama large des éventuelles signatures isotopiques indépendantes de la masse pouvant être mesurées dans l'environnement. Enfin, nous proposons d'appliquer l'étude des fractionnements isotopiques indépendants de la masse du chrome à une autre problématique environnementale : la lutte contre la prolifération nucléaire. L'analyse des minerais et étapes de purification de l'uranium permettront ainsi d'évaluer la pertinence de l'utilisation de ce traceur dans un autre contexte à la fois géologique puisqu'il concerne des échantillons de minerais d'uranium mais également industriels puisque nous avons aussi étudiés divers échantillons du cycle de production d'un combustible nucléaire.

## Bibliographie

- Adriano, D. C. (1986). *Trace Elements in the Terrestrial Environment*. Springer, New York, NY.
- Anderson, R. A. (1981). Nutritional role of chromium. *Science of The Total Environment*, 17(1) :13–29.
- Avudainayagam, S., Megharaj, M., Owens, G., Kookana, R., Chittleborough, D., and Naidu, R. (2003). Chemistry of Chromium in Soils with Emphasis on Tannery Waste Sites. In Ware, G. W., Albert, L. A., Crosby, D. G., de Voogt, P., Hutzinger, O., Knaak, J. B., Mayer, F. L., Morgan, D. P., Park, D. L., Tjeerdema, R. S., Yang, R. S. H., Gunther, F. A., and Ware, G. W., editors, *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, volume 178, pages 53–91. Springer New York, New York, NY. Series Title : Reviews of Environmental Contamination and Toxicology.
- Bain, D. J. and Bullen, T. D. (2005). Chromium isotope fractionation during oxidation of Cr(III) by manganese oxides. *Geochimica et Cosmochimica Acta Supplement*, 69(10) :A212.
- Barnhart, J. (1997). Chromium chemistry and implications for environmental fate and toxicity. *Journal of Soil Contamination*, 6(6) :561–568.
- Bartlett, R. and James, B. (1988). Mobility and bioavailability of chromium in soils. In Nriagu, J. and Nieboer, E., editors, *Chromium in Natural and Human Environments*, page 276. Wiley, New York.
- Becquer, T., Quantin, C., Sicot, M., and Boudot, J. (2003). Chromium availability in ultramafic soils from New Caledonia. *Science of The Total Environment*, 301(1-3) :251–261.
- Berna, E. C., Johnson, T. M., Makdisi, R. S., and Basu, A. (2010). Cr Stable Isotopes As Indicators of Cr(VI) Reduction in Groundwater : A Detailed Time-Series Study of a Point-Source Plume. *Environmental Science & Technology*, 44(3) :1043–1048.
- Bernhardt, A. and Gysi, N. (2016). 2016 world's worst pollution problems the toxic beneath our feet. *Pure Earth ; Green Cross Switzerland*.
- Bhattacharya, M., Shrivastav, A., Bhole, S., Silori, R., Mansfeldt, T., Kretzschmar, R., and Singh, A. (2020). Processes Governing Chromium Contamination of Groundwater and Soil from a Chromium Waste Source. *ACS Earth and Space Chemistry*, 4(1) :35–49.
- Bhuiyan, M. A. H., Suruvi, N. I., Dampare, S. B., Islam, M. A., Quraishi, S. B., Ganyaglo, S., and Suzuki, S. (2011). Investigation of the possible sources of heavy metal contamination in lagoon and canal water in the tannery industrial area in Dhaka, Bangladesh. *Environmental Monitoring and Assessment*, 175(1-4) :633–649.
- Birck, J.-L. and Allègre, C. J. (1984). Chromium isotopic anomalies in Allende Refractory Inclusions. *Geophysical Research Letters*, 11(10) :943–946.
- Birck, J.-L. and Allègre, C. J. (1988). Manganese-chromium isotope systematics and the development of the early Solar System. *Nature*, 331(6157) :579–584.

- Blowes, D. (2002). Environmental Chemistry : Tracking Hexavalent Cr in Groundwater. *Science*, 295(5562) :2024–2025.
- Bourne, H. and Rushin, W. (1950). Atmospheric Pollution in the Vicinity of a Chromate Plant. *Industrial Medicine and Surgery*, pages 568 – 569.
- Cary, E. E., Allaway, W. H., and Olson, O. E. (1977). Control of chromium concentrations in food plants. 2. Chemistry of chromium in soils and its availability to plants. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 25(2) :305–309.
- Chojnacka, K. (2010). Biosorption and bioaccumulation – the prospects for practical applications. *Environment International*, 36(3) :299–307.
- Cieśla, P., Karocki, A., and Stasicka, Z. (2004). Photoredox behaviour of the Cr–EDTA complex and its environmental aspects. *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry*, 162(2-3) :537–544.
- Cole, D. B., Reinhard, C. T., Wang, X., Gueguen, B., Halverson, G. P., Gibson, T., Hodgskiss, M. S., McKenzie, N. R., Lyons, T. W., and Planavsky, N. J. (2016). A shale-hosted Cr isotope record of low atmospheric oxygen during the Proterozoic. *Geology*, 44(7) :555–558.
- Dai, R., Yu, C., Liu, J., Lan, Y., and Deng, B. (2010). Photo-Oxidation of Cr(III)Citrate Complexes Forms Harmful Cr(VI). *Environmental Science & Technology*, 44(18) :6959–6964.
- Dey, S. and Paul, A. (2016). Evaluation of chromate reductase activity in the cell-free culture filtrate of *Arthrobacter* sp. SUK 1201 isolated from chromite mine overburden. *Chemosphere*, 156 :69–75.
- Economou-Eliopoulos, M., Frei, R., and Atsarou, C. (2014). Application of chromium stable isotopes to the evaluation of Cr(VI) contamination in groundwater and rock leachates from central Euboea and the Assopos basin (Greece). *CATENA*, 122 :216–228.
- Ellis, A. S. (2002). Chromium Isotopes and the Fate of Hexavalent Chromium in the Environment. *Science*, 295(5562) :2060–2062.
- Ellis, A. S., Johnson, T. M., and Bullen, T. D. (2004). Using Chromium Stable Isotope Ratios To Quantify Cr(VI) Reduction : Lack of Sorption Effects. *Environmental Science & Technology*, 38(13) :3604–3607.
- Farmer, J. G., Graham, M. C., Thomas, R. P., Licon-Manzur, C., Paterson, E., Campbell, C. D., Geelhoed, J. S., Lumsdon, D. G., Roe, M. J., Conner, A., Fallick, A. E., and Bewley, R. J. F. (1999). Assessment and Modelling of the Environmental Chemistry and Potential for Remediative Treatment of Chromium-Contaminated Land. page 7.
- Farmer, J. G., Thomas, R. P., Graham, M. C., Geelhoed, J. S., Lumsdon, D. G., and Paterson, E. (2002). Chromium speciation and fractionation in ground and surface waters in the vicinity of chromite ore processing residue disposal sites. *Journal of Environmental Monitoring*, 4(2) :235–243.

- Fernández, P. M., Cruz, E. L., and de Figueroa, L. I. C. (2014). Perspective in Bioremediation : Enhancing the Hexavalent Chromium Removal Using Native Yeasts from Tucumán, Argentina. In Alvarez, A. and Polti, M. A., editors, *Bioremediation in Latin America*, pages 209–221. Springer International Publishing, Cham.
- Fernández, P. M., Viñarta, S. C., Bernal, A. R., Cruz, E. L., and Figueroa, L. I. (2018). Bioremediation strategies for chromium removal : Current research, scale-up approach and future perspectives. *Chemosphere*, 208 :139–148.
- Frank, A. B., Kläbe, R. M., and Frei, R. (2019). Fractionation Behavior of Chromium Isotopes during the Sorption of Cr (VI) on Kaolin and its Implications for Using Black Shales as a Paleoredox Archive. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, page 2019GC008284.
- Freese, K., Miller, R., Cutright, T., and Senko, J. (2014). Review of Chromite Ore Processing Residue (COPR) : Past Practices, Environmental Impact and Potential Remediation Methods. *Current Environmental Engineering*, 1(2) :82–90.
- Frei, R., Gaucher, C., Poulton, S. W., and Canfield, D. E. (2009). Fluctuations in Precambrian atmospheric oxygenation recorded by chromium isotopes. *Nature*, 461(7261) :250–253.
- Gao, Y. and Xia, J. (2011). Chromium Contamination Accident in China : Viewing Environment Policy of China. *Environmental Science & Technology*, 45(20) :8605–8606.
- Geelhoed, J. S., Meeussen, J. C., Hillier, S., Lumsdon, D. G., Thomas, R. P., Farmer, J. G., and Paterson, E. (2002). Identification and geochemical modeling of processes controlling leaching of Cr(VI) and other major elements from chromite ore processing residue. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66(22) :3927–3942.
- Griffin, R. A., Au, A. K., and Frost, R. R. (1977). Effect of pH on adsorption of chromium from landfill-leachate by clay minerals. *Journal of Environmental Science and Health . Part A : Environmental Science and Engineering*, 12(8) :431–449. Publisher : Taylor & Francis \_eprint : <https://doi.org/10.1080/10934527709374769>.
- Göpel, C., Birck, J.-L., Galy, A., Barrat, J.-A., and Zanda, B. (2015). Mn–Cr systematics in primitive meteorites : Insights from mineral separation and partial dissolution. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 156 :1–24.
- Halasova, E., Matakova, T., Kavcova, E., Musak, L., Letkova, L., Adamkov, M., Ondrusova, M., Bukovska, E., and Singliar, A. (2009). Human lung cancer and hexavalent chromium exposure. *Neuroendocrinology Letters*, pages 182 – 185.
- Harris, J. and McCartor, A. (2011). The World's Worst Toxic Pollution Problems Report 2011. page 76.
- Hellerich, L. A., Nikolaidis, N. P., and Dobbs, G. M. (2008). Evaluation of the potential for the natural attenuation of hexavalent chromium within a sub-wetland ground water. *Journal of Environmental Management*, 88(4) :1513–1524.
- Honda, M. and Imamura, M. (1971). Half-Life of Mn 53. *Physical Review C*, 4(4) :1182–1188.

- Hori, M., Shozugawa, K., and Matsuo, M. (2015). Hexavalent chromium pollution caused by dumped chromium slag at the urban park in Tokyo. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 17(1) :201–205.
- Huang, H., Wu, K., Khan, A., Jiang, Y., Ling, Z., Liu, P., Chen, Y., Tao, X., and Li, X. (2016). A novel *Pseudomonas gessardii* strain LZ-E simultaneously degrades naphthalene and reduces hexavalent chromium. *Bioresource Technology*, 207 :370–378.
- Huffman, E. W. D. and Allaway, W. H. (1973). Chromium in plants. Distribution in tissues, organelles, and extracts and availability of bean leaf chromium to animals. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 21(6) :982–986.
- Jamieson-Hanes, J. H., Gibson, B. D., Lindsay, M. B. J., Kim, Y., Ptacek, C. J., and Blowes, D. W. (2012). Chromium Isotope Fractionation During Reduction of Cr(VI) Under Saturated Flow Conditions. *Environmental Science & Technology*, 46(12) :6783–6789.
- Kanagaraj, G. and Elango, L. (2019). Chromium and fluoride contamination in groundwater around leather tanning industries in southern India : Implications from stable isotopic ratio  $^{53}\text{Cr}/^{52}\text{Cr}$ , geochemical and geostatistical modelling. *Chemosphere*, 220 :943–953.
- Kitchen, J. W., Johnson, T. M., and Bullen, T. D. (2004). Chromium Stable Isotope Fractionation During Abiotic Reduction of Hexavalent Chromium. In *AGU Fall Meeting Abstracts*, volume 2004, pages V51A–0519.
- Ksheminska, H., Fedorovych, D., Honchar, T., Ivash, M., and Gonchar, M. (2008). Yeast Tolerance to Chromium Depends on Extracellular Chromate Reduction and Cr(III) Chelation. page 8.
- Kumari, B., Tiwary, R. K., and Srivastava, K. K. (2017). Physico-Chemical Analysis and Correlation Study of Water Resources of the Sukinda Chromite Mining Area, Odisha, India. *Mine Water and the Environment*, 36(3) :356–362.
- Lakshmiathiraj, P., Bhaskar Raju, G., Raviatul Basariya, M., Parvathy, S., and Prabhakar, S. (2008). Removal of Cr (VI) by electrochemical reduction. *Separation and Purification Technology*, 60(1) :96–102.
- Larsen, K., Wielandt, D., Schiller, M., and Bizzarro, M. (2016). Chromatographic speciation of Cr(III)-species, inter-species equilibrium isotope fractionation and improved chemical purification strategies for high-precision isotope analysis. *Journal of Chromatography A*, 1443 :162–174.
- Luo, Z. (1993). *China's imperial tombs and mausoleums*. Foreign Languages Press, Beijing, China.
- Mascianà, P. (2015). World statistical compendium for raw hides and skins, leather and leather footwear 1998-2014. *Food and Agriculture Organization of the United Nations*.
- Matern, K. (2017). Chromium contamination associated with Chromite Ore Processing Residue (COPR) in the area of Kanpur, Uttar Pradesh, India.

- Matern, K., Weigand, H., Singh, A., and Mansfeldt, T. (2017). Environmental status of groundwater affected by chromite ore processing residue (COPR) dumpsites during pre-monsoon and monsoon seasons. *Environmental Science and Pollution Research*, page 11.
- Mertz, W. (1969). Chromium occurrence and function in biological systems. *Physiological Reviews*, 49(2) :163–239.
- Motzer, W. (2004). Chemistry, Geochemistry, and Geology of Chromium and Chromium Compounds. In Guertin, J., Avakian, C., and Jacobs, J., editors, *Chromium(VI) Handbook*, pages 23–91. CRC Press.
- Mougel, B., Moynier, F., and Göpel, C. (2018). Chromium isotopic homogeneity between the Moon, the Earth, and enstatite chondrites. *Earth and Planetary Science Letters*, 481 :1–8.
- Nagajyoti, P. C., Lee, K., and T.V.M., S. (2010). Heavy metals, occurrence and toxicity for plants : a review. *Environmental Chemical Letter*, 8 :199 – 216.
- Novak, M., Chrastny, V., Cadkova, E., Farkas, J., Bullen, T. D., Tylcer, J., Szurmanova, Z., Cron, M., Prechova, E., Curik, J., Stepanova, M., Pasava, J., Erbanova, L., Houskova, M., Puncochar, K., and Hellerich, L. A. (2014). Common Occurrence of a Positive  $^{53}\text{Cr}$  Shift in Central European Waters Contaminated by Geogenic/Industrial Chromium Relative to Source Values. *Environmental Science & Technology*, 48(11) :6089–6096.
- NRCC (1976). *Effets of Chromium in the Canadian Environment*. National Research Council, Ottawa.
- Nriagu, J. O. and Kabir, A. (1995). Chromium in the Canadian environment. *Environmental Reviews*, 3(1) :121–144.
- Ottonello, G. and Zuccolini, M. V. (2005). Ab-initio structure, energy and stable Cr isotopes equilibrium fractionation of some geochemically relevant H-O-Cr-Cl complexes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(4) :851–874.
- Oze, C., Bird, D. K., and Fendorf, S. (2007). Genesis of hexavalent chromium from natural sources in soil and groundwater. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 104(16) :6544–6549.
- Pechova, A. and Pavlata, L. (2008). Chromium as an essential nutrient : a review. *Veterinární Medicína*, 52(No. 1) :1–18.
- Pérez-Candela, M., Martín-Martínez, J., and Torregrosa-Maciá, R. (1995). Chromium(VI) removal with activated carbons. *Water Research*, 29(9) :2174–2180.
- Rengaraj, S., Yeon, K.-H., and Moon, S.-H. (2001). Removal of chromium from water and wastewater by ion exchange resins. *Journal of Hazardous Materials*, 87(1-3) :273–287.
- Saha, R., Nandi, R., and Saha, B. (2011). Sources and toxicity of hexavalent chromium. *Journal of Coordination Chemistry*, 64(10) :1782–1806.

- Schauble, E., Rossman, G. R., and Taylor, H. P. (2004). Theoretical estimates of equilibrium chromium-isotope fractionations. *Chemical Geology*, 205(1-2) :99–114.
- Schauble, E. A. (2007). Role of nuclear volume in driving equilibrium stable isotope fractionation of mercury, thallium, and other very heavy elements. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71(9) :2170–2189.
- Sedman, R. M., Beaumont, J., McDonald, T. A., Reynolds, S., Krowech, G., and Howd, R. (2006). Review of the Evidence Regarding the Carcinogenicity of Hexavalent Chromium in Drinking Water. *Journal of Environmental Science and Health, Part C*, 24(1) :155–182.
- Seh-Bardan, B. J., Othman, R., Wahid, S. A., Husin, A., and Sadegh-Zadeh, F. (2012). Bioleaching of Heavy Metals from Mine Tailings by *Aspergillus fumigatus*. *Bioremediation Journal*, 16(2) :57–65.
- Sharma, P., Bihari, V., Agarwal, S. K., Verma, V., Kesavachandran, C. N., Pangtey, B. S., Mathur, N., Singh, K. P., Srivastava, M., and Goel, S. K. (2012). Groundwater Contaminated with Hexavalent Chromium [Cr (VI)] : A Health Survey and Clinical Examination of Community Inhabitants (Kanpur, India). *PLoS ONE*, 7(10) :e47877.
- Shelnutt, S. R., Goad, P., and Belsito, D. V. (2007). Dermatological Toxicity of Hexavalent Chromium. *Critical Reviews in Toxicology*, 37(5) :375–387.
- Shewry, P. R. and Peterson, P. J. (1974). The Uptake and Transport of Chromium by Barley Seedlings (*Hordeum vulgare* L.). *Journal of Experimental Botany*, 25(4) :785–797.
- Shields, W. R., Murphy, T. J., Catanzaro, E. J., and Garner, E. L. (1966). Absolute isotopic abundance ratios and the atomic weight of a reference sample of chromium. *Journal of Research of the National Bureau of Standards Section A : Physics and Chemistry*, 70A(2) :193.
- Shokri Khoubestani, R., Mirghaffari, N., and Farhadian, O. (2015). Removal of three and hexavalent chromium from aqueous solutions using a microalgae biomass-derived biosorbent. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 34(4) :949–956.
- Sikora, E. R., Johnson, T. M., and Bullen, T. D. (2008). Microbial mass-dependent fractionation of chromium isotopes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72(15) :3631–3641.
- Singh, R., Sachan, V., Ansari, M., and Kamyotra, J. (2013). Groundwater Pollution due to Chromium Hazardous Waste Disposal in Rania-Kanchandpur Area, Distt Kanpur Dehat(R), U.P., India : A Case Study. In *International Day for Biological Diversity Water and Biodiversity*, pages 11–16. Uttar Pradesh State Biodiversity Board.
- Sinha, S., Gupta, A. K., Bhatt, K., Pandey, K., Rai, U. N., and Singh, K. P. (2006). Distribution of Metals in the Edible Plants Grown at Jajmau, Kanpur (India) Receiving Treated Tannery Wastewater : Relation with Physico-Chemical Properties of the Soil. *Environmental Monitoring and Assessment*, 115(1-3) :1–22.
- Sun, H., Brocato, J., and Costa, M. (2015). Oral Chromium Exposure and Toxicity. *Current Environmental Health Reports*, 2(3) :295–303.



- Trinquier, A. (2005). *La cosmochimie des isotopes du Cr*. PhD thesis, Université Paris 7 - Denis Diderot UFR Sciences Physiques de la Terre.
- Trinquier, A., Birck, J., and Allegre, C. J. (2007). Widespread  $^{54}\text{Cr}$  Heterogeneity in the Inner Solar System. *The Astrophysical Journal*, 655(2) :1179–1185.
- Trinquier, A., Birck, J.-L., Allègre, C., Göpel, C., and Ulfbeck, D. (2008).  $^{53}\text{Mn}$ - $^{53}\text{Cr}$  systematics of the early Solar System revisited. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72(20) :5146–5163.
- Wanner, C. and Sonnenthal, E. L. (2013). Assessing the control on the effective kinetic Cr isotope fractionation factor : A reactive transport modeling approach. *Chemical Geology*, 337-338 :88–98.
- Witek-Krowiak, A. (2013). Kinetics And Equilibrium Of Copper And Chromium Ions Removal From Aqueous Solutions Using Sawdust. *Environmental Engineering and Management Journal*, 12(11) :2125–2135.
- World Health Organization (2017). *Guidelines for drinking-water quality*. OCLC : 975491910.
- Zhang, H. and Bartlett, R. J. (1999). Light-Induced Oxidation of Aqueous Chromium(III) in the Presence of Iron(III). *Environmental Science & Technology*, 33(4) :588–594.
- Zhu, K., Moynier, F., Schiller, M., Alexander, C. M., Barrat, J.-A., Bischoff, A., and Bizzarro, M. (2021). Mass-independent and mass-dependent Cr isotopic composition of the Rumuruti (R) chondrites : Implications for their origin and planet formation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 293 :598–609.
- Zink, S., Schoenberg, R., and Staubwasser, M. (2010). Isotopic fractionation and reaction kinetics between Cr(III) and Cr(VI) in aqueous media. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74(20) :5729–5745.
- Çimen, A. (2015). Removal of chromium from wastewater by reverse osmosis. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 89(7) :1238–1243.

## **Chapitre 2**

# **Étude des fractionnements isotopiques indépendants de la masse**

L'étude des variations naturelles des compositions isotopiques permet aux chercheurs, depuis plusieurs décennies, d'obtenir de précieuses informations sur les processus à l'œuvre dans les domaines de la chimie, la biologie, les sciences de la Terre et de l'environnement. Ces variations naturelles des abondances isotopiques résultent de mécanismes variés :

- Répartitions des isotopes dans différentes phases au cours des réactions chimiques dues à de faibles différences physiques et chimiques entre les isotopes d'un même élément (fractionnements isotopiques dépendants ou indépendants de la masse) [Baranov (2000)].
- Anomalies nucléosynthétiques suite à la formation d'atomes par les processus r, p et s, qui n'ont pas tous été homogénéisés et causent des hétérogénéités observables au sein des météorites primitives et des grains pré-solaires [Pagel (2009)].
- Anomalies cosmogéniques dues aux rayonnements cosmiques : les réactions de spallation notamment produisent des noyaux cosmogéniques menant à un fractionnement isotopique [Hulston and Thode (1965)].
- Effets de la décroissance radioactive : la décroissance de l'isotope-père conduit à son appauvrissement au sein de l'élément et à l'enrichissement de l'isotope-fils au sein d'un autre élément [Birck and Allègre (1984)].

Au sein de ce chapitre, nous nous intéresserons spécifiquement aux effets de fractionnements isotopiques, en décrivant tout d'abord brièvement les effets dépendants de la masse puis en nous focalisant en détail sur les effets indépendants de la masse (effets de décalage en champ magnétique et effet d'isotope magnétique) et sur leurs possibles implications dans le fractionnement des isotopes du chrome.

## I. Effets dépendants de la masse

Les propriétés physico-chimiques des isotopes d'un même élément varient légèrement, notamment en raison de leur différence de masse. Pour la majorité des processus chimiques, les éléments possédant plusieurs isotopes voient ceux-ci triés au cours du processus en fonction de leur masse, provoquant ainsi un fractionnement isotopique dépendant de la masse. En effet, les énergies de liaison des molécules ainsi que la vitesse de réaction des atomes et des molécules sont régies par la masse des isotopes qui y sont impliqués.

### A. Fractionnements thermodynamiques

Le fractionnement isotopique thermodynamique est directement relié à l'énergie du système chimique. Le second principe de la thermodynamique établit le fait que la stabilité d'un système fermé est atteinte lorsque son niveau d'énergie se trouve au niveau d'un minimum local. Cette énergie est

la somme de quatre formes :

- L'énergie de translation, dépendant de la masse de la molécule et de sa vitesse.
- L'énergie de rotation, qui dépend du moment d'inertie et de la vitesse angulaire de la molécule.
- L'énergie de vibration, générée par les forces d'attraction et de répulsion qui interagissent sur les atomes de la molécule.
- L'énergie électronique, qui correspond à l'énergie d'excitation des électrons présents dans les orbitales moléculaires.

L'énergie translationnelle est divisée en niveaux si proches les uns des autres qu'ils sont considérés comme continus, on dit alors que l'énergie translationnelle est non quantifiée. Les énergies rotationnelles, vibrationnelles et électroniques sont quantifiées, c'est-à-dire qu'elles sont divisées en niveaux discrets. Ces niveaux sont plus rapprochés pour l'énergie rotationnelle que pour l'énergie vibrationnelle, qui elle-même présente des niveaux plus rapprochés que ceux de l'énergie électronique (Figure 2.1).

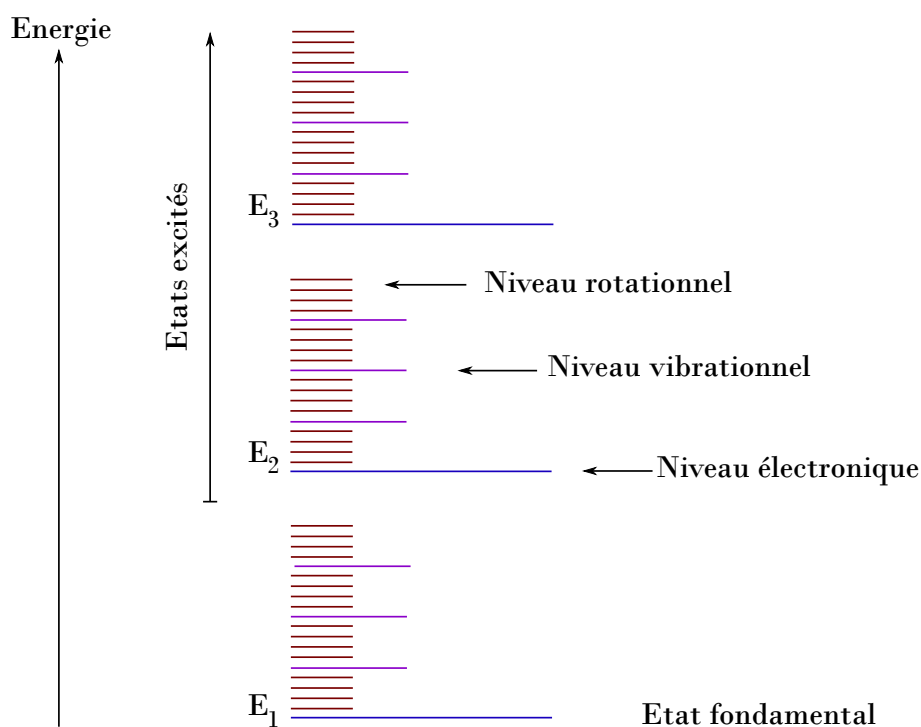


Figure 2.1 | Niveaux d'énergie quantifiés d'une molécule

Dans les conditions de température étudiées en géochimie, l'énergie thermique d'une molécule isolée remplit un grand nombre de niveaux rotationnels, qui peuvent alors également s'apparenter à des niveaux continus ne relevant plus de la mécanique quantique. Cependant, cette énergie thermique correspond à un petit nombre de niveaux d'énergie vibrationnelle, qui sont considérés comme discrets, ce qui est à l'origine des fractionnements isotopiques à l'équilibre [Chacko et al. (2001)]. Ceci dépend de la masse car la fréquence de vibration  $f$  associée à l'énergie vibrationnelle est

proportionnelle à l'inverse du carré de la masse de l'atome ( $f \propto m^{-1/2}$ ).

A l'équilibre thermodynamique, l'énergie du système est minimisée lorsque les liaisons les plus rigides, impliquant des fréquences de vibration plus basses, concentrent les isotopes lourds de l'élément considéré [Urey (1947)], [Bigeleisen (1996)] :

$$\ln(\alpha_{XA-XB}) \propto \frac{\Delta m}{m^2} \frac{\Delta F_{XA-XB}}{T^2} \quad (2.1)$$

où  $\alpha_{XA-XB}$  est le facteur de fractionnement isotopique à l'équilibre entre les substances  $XA$  et  $XB$ ,  $\Delta m$  est la différence de masse entre les deux isotopes,  $m$  est la masse atomique moyenne,  $\Delta F_{XA-XB}$  est la différence de la somme des forces en action sur l'atome dans la substance  $XA$  vs  $XB$  et  $T$  est la température.

Ces fractionnements isotopiques à l'équilibre voient ainsi leur amplitude varier selon plusieurs paramètres :

- La température : l'amplitude du fractionnement présente une dépendance en  $1/T^2$  [Schauble et al. (2004)], les fractionnements à basse température seront ainsi plus marqués.
- La différence de masse relative entre deux isotopes : l'amplitude du fractionnement augmente approximativement avec  $\Delta m/m^2$ ,  $\Delta m$  étant la différence de masse entre l'isotope lourd et léger et  $m$  étant la masse moyenne de l'élément. Ainsi, les éléments présentant des masses atomiques moyennes élevées auront une amplitude de fractionnement plus faible.

## B. Fractionnements cinétiques

Les fractionnements cinétiques interviennent lors de processus physico-chimiques irréversibles, c'est-à-dire dans le cas où les réactions inverses sont inexistantes ou limitées, ou lorsque le produit est immédiatement séparé du réactif. Ce type de fractionnement intervient par exemple au cours des réactions d'évaporation, de diffusion ou de dissociation. Dans le cas d'une réaction chimique, les isotopes de masses plus faibles présentent une énergie vibrationnelle supérieure ce qui mène à la formation de liaisons chimiques plus faibles. Cette liaison est donc plus facile à casser au sein des réactifs, les isotopes légers réagissent donc plus rapidement que les isotopes lourds (Figure 2.2). L'amplitude du fractionnement est proportionnelle à  $(m_1/m_2)^{1/2}$ , avec  $m_1$  et  $m_2$  les masses des molécules ou des isotopes impliqués dans la réaction [Zachary (2017)].

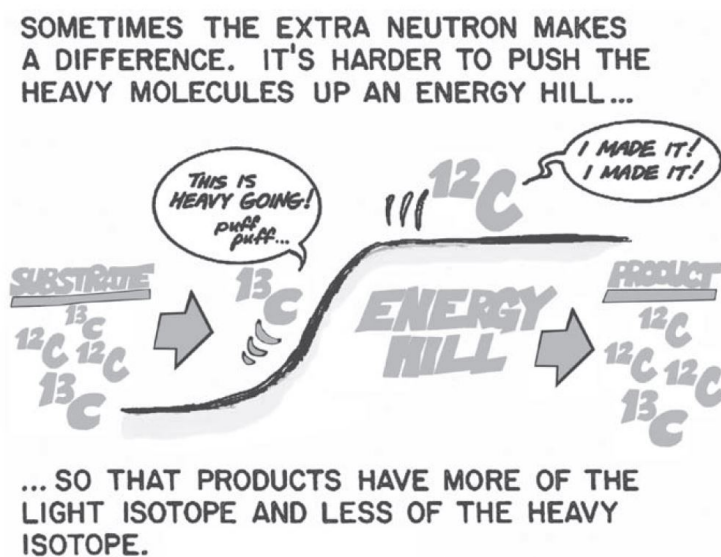


Figure 2.2 | Illustration du fractionnement cinétique sur les isotopes du carbone [Fry (2006)]

## II. Effet de décalage en champ nucléaire

Les anomalies isotopiques ne dépendant pas de la masse des isotopes mais reposant sur la différence de structure nucléaire (taille, forme et spin du noyau) entre isotopes sont les **fractionnements indépendants de la masse** ou *Mass Independent Fractionation* (MIF) en anglais. Le premier processus pouvant être à l'origine d'un MIF est le **décalage en champ nucléaire** (ou *Nuclear Field Shift Effect* (NFSE) en anglais), que nous nous attacherons à décrire ci-dessous.

En 1996, Bigeleisen (1996) et Nomura et al. (1996) suggèrent que le fractionnement isotopique à l'équilibre intervenant sur les noyaux lourds peut être régi non pas uniquement par la masse des isotopes mais également par la forme et la taille de leur noyau. Cette théorie a tout d'abord été utilisée pour expliquer les fractionnements des isotopes de l'uranium au cours de réactions de réduction en laboratoire. En effet, les rapports des différents isotopes n'obéissaient pas à la loi de fractionnement en masse [Nomura et al. (1996)] : le rapport  $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$  était par exemple similaire au rapport  $^{238}\text{U}/^{234}\text{U}$  malgré un rapport de 3/4 entre les différentes masses impliquées. Ce phénomène, intervenant au cours de réactions d'oxydoréduction ou de complexation a par la suite été théorisé comme l'effet du décalage en champ nucléaire.

## A. Le décalage isotopique

Le passage d'un atome d'un niveau d'énergie supérieur  $E'$  à un niveau d'énergie inférieure  $E''$ , ou transition radiative, va impliquer un photon d'énergie :

$$\Delta E = E' - E'' = h\nu \quad (2.2)$$

avec  $h$  la constante de Planck et  $\nu$  la fréquence de l'onde électromagnétique.

Pour deux isotopes d'un même atome, le niveau d'énergie diffère légèrement. On peut exprimer cette différence selon la formule suivante, pour deux isotopes l'un léger l et l'autre lourd L :  $E'_L - E''_L = h\nu_L$  et  $E'_l - E''_l = h\nu_l$ , la différence  $h\nu_L - h\nu_l$  est ce que l'on nomme le **décalage isotopique** (ou *Isotopique Shift* (IS) en anglais). On peut alors écrire :

$$IS = h\nu_L - h\nu_l = h\delta\nu = (E'_L - E''_L) - (E'_l - E''_l) \quad (2.3)$$

Ce décalage isotopique a été mis en évidence pour la première en 1932 par [Rosenthal and Breit \(1932\)](#) sur les isotopes du Tl et du Pb.

Il dépend en réalité de deux composantes : le **décalage en masse** (ou *Mass Shift* (MS)) et le **décalage en champ** (ou *Field Shift* (FS)). Une bonne approximation du décalage isotopique total est donc la somme de ces deux décalages [[King \(1984\)](#)] :

$$IS = MS + FS \quad (2.4)$$

### Le décalage en masse

Le moment angulaire d'un niveau électronique a une valeur fixe. Ainsi, si la masse d'un noyau est modifiée d'un isotope à un autre, le niveau d'énergie associé doit varier afin de permettre la conservation du moment angulaire. Ce changement d'énergie est ainsi nommé le décalage en masse et va être lié aux effets dépendants de la masse à l'équilibre, décrits dans la partie I.

### Le décalage en champ

L'énergie d'un niveau atomique dépend de la forme et de la taille de la distribution des charges au sein du noyau de l'atome. Pour deux isotopes d'un même élément, cette distribution des charges est influencée par le nombre de neutrons et induit un champ électrique qui détermine l'énergie des électrons associés à l'atome.

Considérons deux isotopes, dont les charges positives du noyau sont uniformément distribuées au sein d'une sphère de rayon  $r_1$  pour le premier isotope et  $r_2$  pour le deuxième. Cette distribution

des charges dépend du nombre de protons au sein du noyau (identique entre les deux isotopes), mais également du nombre de neutrons (différent entre les deux isotopes). Le potentiel de Coulomb agissant sur un électron au voisinage du noyau est proportionnel à  $-1/r$ . Ainsi, pour les deux isotopes de même charge mais de rayon de distribution des charges positives différents  $r_1$  et  $r_2$  (avec  $r_1 < r_2$ ), le puits de potentiel de Coulomb au voisinage du noyau sera plus profond pour l'isotope de rayon  $r_1$  par rapport à celui de rayon  $r_2$  [Schauble (2007)] (Figure 2.3).

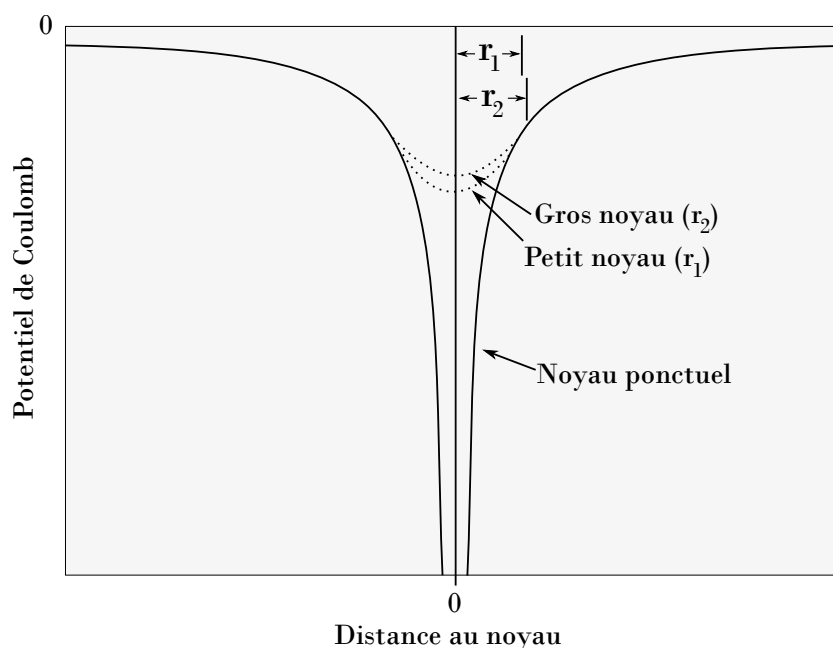


Figure 2.3 | Influence de la distribution de charges nucléaires sur le potentiel de Coulomb des électrons au voisinage du noyau. Au sein d'un noyau réel dont la charge positive occupe un volume non-nul, le potentiel de Coulomb ne tend pas vers l'infini en  $r = 0$  mais atteint un minimum fini (courbes en pointillés). D'après Schauble (2007).

Ceci signifie que les électrons au voisinage du noyau sont donc plus stabilisés pour les isotopes présentant des rayons de distribution des charges nucléaires plus faibles. Cet effet s'applique de façons différentes selon les orbitales électroniques auxquelles appartiennent les électrons considérés.

Pour une même couche électronique, les électrons appartenant aux orbitales  $s$  vont présenter un premier maximal local à plus faible distance du noyau que les électrons appartenant aux orbitales  $p$ ,  $d$  et  $f$  (Figure 2.4). La densité des électrons  $s$  au niveau du noyau n'est pas nulle (contrairement aux électrons des couches  $p$ ,  $d$  et  $f$ ) et donc ils seront plus sensibles aux variations de la distribution des charges nucléaires. Les électrons  $p$ ,  $d$  et  $f$  vont quant à eux subir un effet de *screening* ou écrantage de la charge et ainsi être indirectement stabilisés au voisinage des noyaux présentant un large rayon de distribution des charges nucléaires.

Ainsi, si plusieurs espèces chimiques coexistent à l'équilibre, l'effet du décalage en champ indique que l'énergie la plus basse du système est atteinte lorsque les « petits » isotopes occupent les sites avec la plus forte densité d'électrons proches du noyau (plus d'électrons  $s$ ) et que les « gros » isotopes



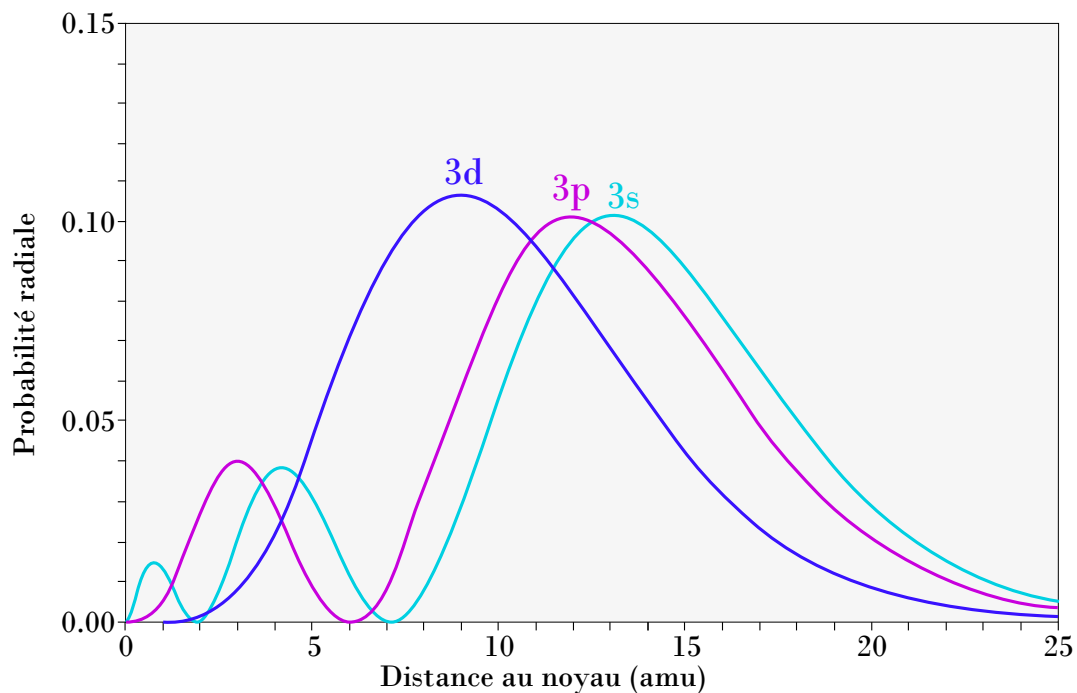


Figure 2.4 | Densité des électrons en fonction de leur distance au noyau pour une même couche. L'orbitale 3s possède un maximum local plus proche du noyau comparé aux orbitales 3p et 3d.

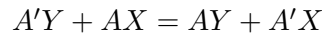
occupent les sites avec la plus basse densité d'électrons proches du noyau (moins d'électrons *s* ou plus d'électrons *p*, *d* et *f*) [Schauble (2007)].

Si ce fractionnement est largement considéré comme un fractionnement se produisant préférentiellement à l'équilibre, il a cependant déjà été observé lors de dynamiques de fractionnement isotopique cinétique. En effet, lors de réactions cinétiques de réduction du U(VI) par des bactéries, Basu et al. (2014) ont observé un enrichissement de l'isotope lourd de l'uranium ( $^{238}\text{U}$ ) dans la phase réduite et attribué cet enrichissement à un fractionnement dû à un effet de décalage en champ nucléaire. Zheng and Hintelmann (2010) ont également identifié un fractionnement isotopique cinétique indépendant de la masse lors de réactions de réduction abiotique du mercure. Le faible enrichissement de la phase réduite Hg(II) en isotopes impairs, comparé à ce qui pourrait être attendu lors d'un fractionnement uniquement dépendant de la masse, a également été attribué à un effet de fractionnement cinétique dû au décalage en champ nucléaire.

## B. Quantification de l'effet de décalage en champ nucléaire

Les fractionnements indépendants de la masse issus d'un effet de décalage en champ nucléaire peuvent être quantifiés si les énergies de décalage en champ sont connues. Bigeleisen (1996) a ainsi élargi sa théorie élaborée 50 ans plus tôt [Bigeleisen and Mayer (1947)] sur les fractionnements de la masse.

Considérons la réaction d'échange isotopique suivante :



où  $A$  et  $A'$  sont deux isotopes d'un élément chimique  $A$  et  $X$  et  $Y$  représentent des molécules polyatomiques. Le facteur de fractionnement isotopique pour cette réaction  $\alpha = (A/A')_{AY}/(A/A')_{AX}$  nous est fourni par Bigeleisen (1996) :

$$\ln \alpha = \ln \alpha_0 + \ln K_{anh} + \ln K_{BOELE} + \ln K_{hf} + \ln K_{fs} \quad (2.5)$$

où  $\alpha_0$  est l'approximation de Bigelstein-Mayer pour le facteur de fractionnement isotopique (voir partie I.A. ci-dessus) . Les termes de correction sont la correction de vibration anharmonique ( $K_{anh}$ ), la correction du décalage en masse de Born-Oppenheimer ( $K_{BOELE}$ ), la correction de spin nucléaire ( $K_{hf}$ ) et enfin la correction de l'effet de décalage en champ nucléaire ( $K_{fs}$ ).

Pour la même réaction d'échange isotopique décrite ci-dessus, le facteur de correction de l'effet de décalage en champ nucléaire est alors égal à :

$$\ln K_{fs} = (KT)^{-1} \{ [E^o(AX) - E^o(A'X)] - [E^o(AY) - E^o(A'Y)] \} \quad (2.6)$$

avec  $E^o$  le minimum d'énergie potentielle de l'état fondamental.

On remarque ici que le fractionnement indépendant de la masse induit par l'effet de décalage en champ nucléaire est proportionnel à  $T^{-1}$  (à la différence du fractionnement dépendant de la masse à l'équilibre qui varie en  $T^{-2}$ , voir partie I.A. ci-dessus.).

L'effet du décalage en champ nucléaire est également considéré proportionnel à la densité des électrons au voisinage du noyau (aussi nommée densité de contact)  $|\Psi(0)|^2$  et à la taille (et forme) du noyau [King (1984)] :

$$\delta E_{fs} \propto |\Psi(0)|^2 \times \delta \langle r^2 \rangle \quad (2.7)$$

avec  $E_{fs}$  la différence d'énergie de l'état fondamental causée par le décalage en champ nucléaire,  $|\Psi(0)|^2$  est la densité de contact et  $\delta \langle r^2 \rangle$  la différence de rayon carré moyen de la distribution des charges nucléaires entre deux isotopes ( $A$  et  $A'$ ), notation introduite par Seltzer (1969) :

$$\delta \langle r^2 \rangle = \langle r_{A'}^2 \rangle - \langle r_A^2 \rangle \quad (2.8)$$

Le rayon d'un noyau est défini comme la moyenne des rayons de la zone occupée par les nucléons

composant ce noyau. Le rayon carré moyen  $\langle r^2 \rangle$  est ainsi défini par :

$$\langle r^2 \rangle \equiv \frac{\int_0^\infty r^2 \rho(r) 4\pi r^2 dr}{\int_0^\infty \rho(r) 4\pi r^2 dr} \quad (2.9)$$

Le paramètre  $\delta \langle r^2 \rangle$  est déduit du shift isotopique mesuré en spectroscopie, par étude d'une transition au sein de laquelle les effets électroniques sont bien connus pour l'élément considéré. Plusieurs types de transitions peuvent être utilisées (optique, électronique à rayons X ou muonique à rayons X). D'autres méthodes peuvent être également utilisées autres que l'étude de transition, telles que l'étude de la diffusion électronique [King (1984)]. Noter que ce paramètre  $\delta \langle r^2 \rangle$  est ici considéré dans le cas d'une approximation sphérique de la forme de la distribution des charges, et ne prend pas en compte l'effet de quadrupole nucléaire [Knyazev et al. (1999)].

En étudiant le paramètre  $\delta \langle r^2 \rangle$  pour de nombreux systèmes isotopiques, un phénomène récurrent est mis en évidence : le rayon carré moyen n'est pas strictement proportionnel au nombre de neutrons contenus dans le noyau. C'est ce qu'on appelle en anglais le **odd-even staggering effect**. Ceci s'explique par le fait que, lorsqu'un neutron est agrégé à un noyau comportant un nombre pair de neutrons, ce neutron impair se trouve dans une orbite de moment angulaire inférieure et est donc moins efficace pour produire des distorsions sur la répartition des charges nucléaires [Tomlinson and Stroke (1962)].

Cet effet peut être quantifié par ce que l'on nomme le paramètre de *staggering*  $\gamma$ , avec  $N$  un nombre pair de neutrons :

$$\gamma(N+1) = \frac{2(\langle r_{N+1}^2 \rangle - \langle r_N^2 \rangle)}{\langle r_{N+2}^2 \rangle - \langle r_N^2 \rangle} \quad (2.10)$$

L'effet de *staggering* est manifeste lorsque le paramètre de *staggering* dévie de l'unité, qui serait la valeur attendue si l'addition d'un neutron entraînait un décalage égal à la moitié du décalage induit par l'addition d'une paire de neutrons [Wohlfahrt et al. (1981)]. Ce phénomène est notamment observé en étudiant les variations de rayon carré moyen de la distribution des charges nucléaires des éléments lourds tels que le mercure (Figure 2.5).

De plus, une autre irrégularité majeure de la distribution des charges nucléaires en fonction du nombre de neutrons du noyau émane de la présence de « nombres magiques » de neutrons. Les nombres magiques conventionnels sont :  $N = \{2, 8, 20, 28, 50, 82, 126\}$  [Mayer (1949)]. Lors du remplissage des couches au sein du noyau, la complétion d'une couche nucléaire effectuée par un nombre magique de neutrons (et/ou de protons) confère une stabilité particulière du noyau.

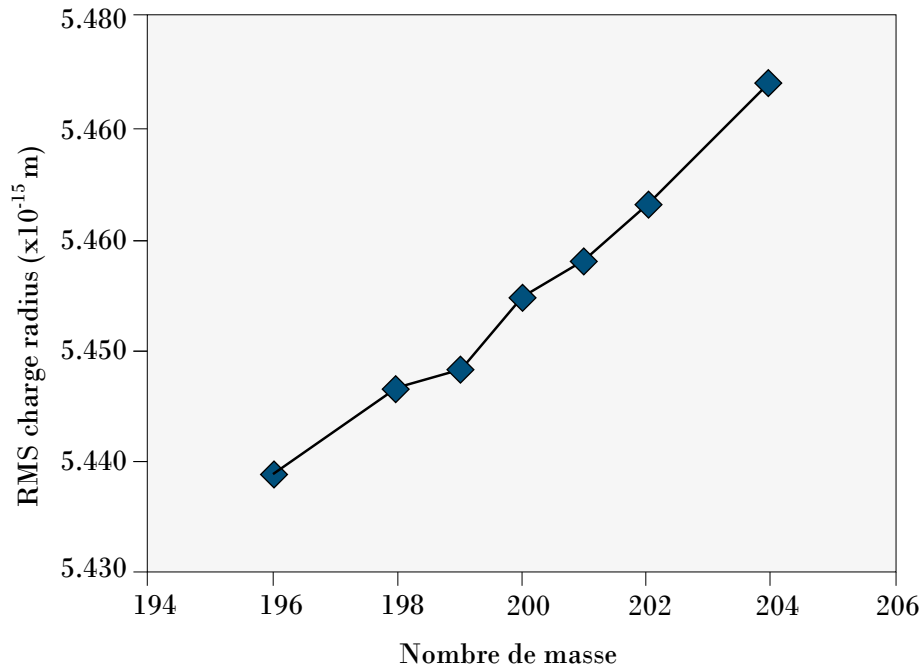


Figure 2.5 | RMS charge radii (racine du rayon carré moyen des charges) pour les isotopes stables du mercure. Les isotopes impairs tels que  $^{199}\text{Hg}$  et  $^{201}\text{Hg}$  tendent à être en dessous de la tendance reliant les RMS charge radii des deux isotopes pairs voisins. D'après [Schauble \(2007\)](#).

Un décalage en champ nucléaire est alors observé au voisinage des isotopes présentant les nombre magiques [[Fricke et al. \(1995\)](#)], [[Angeli et al. \(2009\)](#)] : les isotopes comportant un nombre magique de neutrons présentent une distribution des charges nucléaires particulièrement compacte conférant une plus grande stabilité au noyau (Figure 2.6).

### C. Décalage en champ et système isotopique du chrome

Comme énoncé précédemment, le chrome comporte quatre isotopes stables : trois isotopes pairs ( $^{50}\text{Cr}$ ,  $^{52}\text{Cr}$  et  $^{54}\text{Cr}$ ) et un isotope impair ( $^{53}\text{Cr}$ ). De plus, l'isotope  $^{52}\text{Cr}$  présente un nombre magique  $N = 28$  neutrons.

Les valeurs du rayon carré moyen de la distribution des charges nucléaires ont été mesurées par plusieurs équipes, utilisant la méthode de mesure optique du décalage isotopique [[Bruch et al. \(1969\)](#)] [[Heilig and Wendlandt \(1967\)](#)] [[Aufmuth et al. \(1987\)](#)] ou l'analyse du spectre muonique [[Wohlfahrt et al. \(1981\)](#)] [[Fricke et al. \(1995\)](#)] [[Angeli \(2004\)](#)] [[Angeli and Marinova \(2013\)](#)] (Figure 2.7). Celles-ci confirment les deux irrégularités concernant la variation de la distribution des charges nucléaires des isotopes du chrome.

En effet, nous observons une valeur minimum du  $\langle r^2 \rangle$  pour l'isotope  $^{52}\text{Cr}$  ce qui est cohérent avec son nombre magique de neutrons ( $N = 28$ ) conduisant à la réduction du volume occupé par les charges nucléaires.

De plus, la valeur du paramètre nucléaire pour l'isotope  $^{53}\text{Cr}$  est en dessous de la tendance reliant

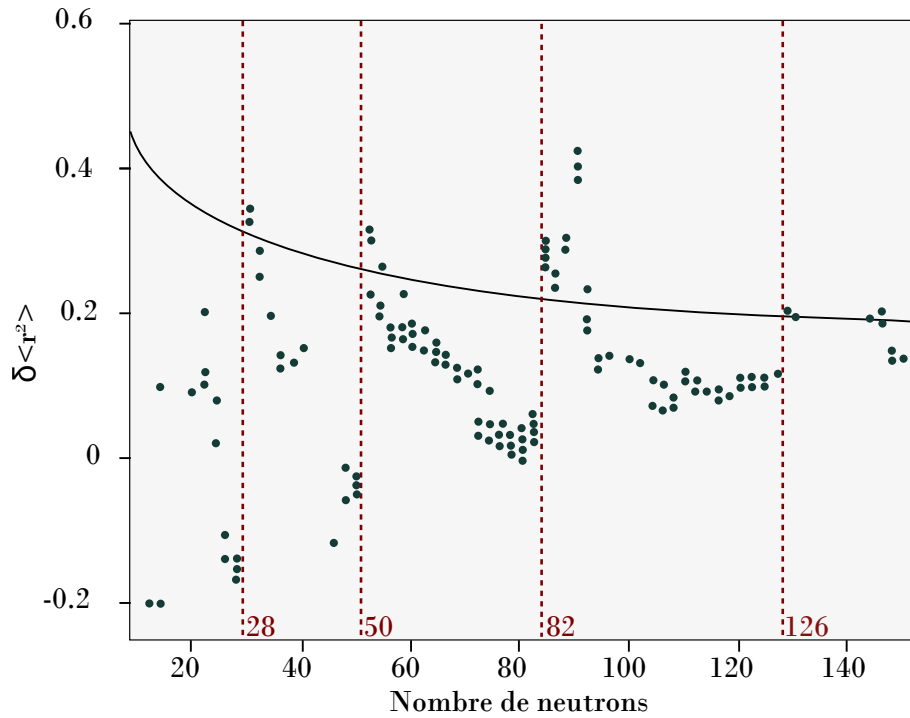


Figure 2.6 | Décalage isotopique en fonction du nombre de neutrons, donnés pour les nombres pairs de neutrons. La valeur absolue du décalage change périodiquement en fonction des numéros magiques de neutrons (en rouge). D'après [Knyazev and Myasoedov \(2001\)](#).

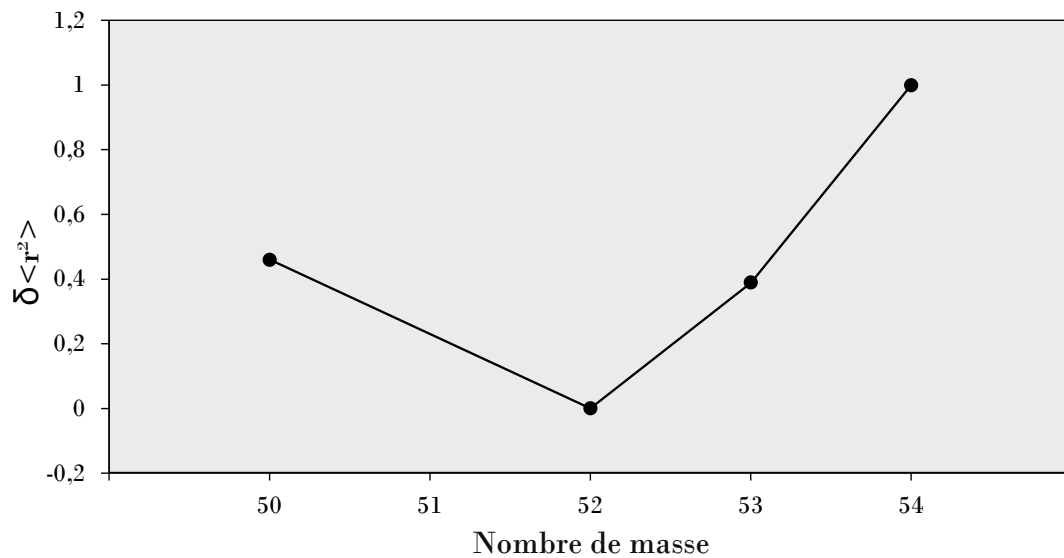


Figure 2.7 | Valeurs du paramètre nucléaire pour les isotopes du chrome déduites des mesures du décalage isotopique. Les valeurs du paramètre sont exprimées relativement à la valeur de l'isotope  $^{52}\text{Cr}$ . D'après les valeurs de [Bruch et al. \(1969\)](#).

les deux isotopes pairs voisins : on retrouve ici l'effet du *odd-even staggering* appliqué à l'unique isotope impair du système isotopique étudié. La valeur du paramètre de *staggering* peut être calculée en selon l'équation 2.10 et à partir des valeurs énoncées par [Aufmuth et al. \(1987\)](#). Nous obtenons ainsi pour l'isotope  $^{53}\text{Cr}$  :  $\gamma(53) = 0.78$ . Celui dévie effectivement de l'unité, on peut ainsi s'attendre, en plus de l'effet de décalage en champ nucléaire dû au nombre magique de neutrons de l'isotope

$^{52}\text{Cr}$ , à un effet également sur l'isotope  $^{53}\text{Cr}$ .

### III. Effet d'isotope magnétique

Nous avons présenté précédemment les fractionnements isotopiques dépendants de la masse (partie I.) ainsi que ceux dépendants du volume (partie II.) des noyaux. Une troisième propriété fondamentale des noyaux atomiques peut également mener à des fractionnements isotopiques : le spin nucléaire, induisant un fractionnement isotopique par **effet d'isotope magnétique** (ou *Magnetic Isotope Effect* (MIE) en anglais).

Les premières observations de fractionnement indépendant de la masse dus MIE sont relativement récentes, puisqu'elles ont été mises en évidence pour la première fois en 1976 par [Buchachenko \(1976\)](#).

#### A. Moment Magnétique Nucléaire et Interactions Hyperfines

Ce phénomène repose sur les différences de moment magnétique des noyaux des isotopes. Le moment magnétique est issu du spin des protons et neutrons contenus dans le noyau. D'après le modèle de couches [[Heyde \(1994\)](#)], les protons et neutrons tendent à former des paires de moment angulaire total opposé. Ainsi, le moment magnétique d'un noyau comportant un nombre pair de protons et de neutrons sera nul. En revanche, si le noyau comporte un nombre impair de protons ou de neutrons, le moment magnétique sera celui du (ou des) nucléon(s) non-apparié(s), et donc non-nul. Par exemple, le moment magnétique du  $^{12}\text{C}$  est nul alors que celui du  $^{13}\text{C}$  est non-nul.

Concernant le chrome, son noyau présente un nombre pair de protons ( $A = 24$ ), un nombre pair de neutrons pour 3 de ses isotopes ( $^{50}\text{Cr}$ ,  $^{52}\text{Cr}$  et  $^{54}\text{Cr}$ ) et un nombre impair de neutrons pour l'isotope  $^{53}\text{Cr}$ . Ce dernier est donc le seul isotope du chrome à présenter un spin ( $I = 3/2$ ) et donc un moment magnétique non-nul.

Le moment magnétique nucléaire conditionne l'interaction hyperfine (hfi) des électrons non-appariés (ou électrons de valence) avec le noyau. Ce moment nucléaire étant différent selon l'isotope considéré, la hfi est donc sélective des isotopes.

#### B. Réactions spin-sélectives

L'effet d'isotope magnétique repose sur l'un des principes fondamentaux de la chimie : toutes les réactions chimiques sont spin-sélectives et sont autorisées uniquement pour celles dont l'état de spin des réactifs est identique à l'état de spin des produits [[Buchachenko et al. \(2005\)](#)] [[Turro \(1983\)](#)].

Si les interactions magnétiques sont la plupart du temps négligées car contribuant très peu dans les énergies de réactions chimiques, ce sont cependant les seules qui soient capables d'induire une

transition de spin pour les électrons de l'espèce réactive et donc d'autoriser une conversion entre une voie réactionnelle autorisée par le spin et une voie réactionnelle auparavant interdite [Buchachenko (2013)]. Le MIE intervient ainsi dans des réactions peu coûteuses en énergie et impliquant la participation de radicaux, d'ions radicalaires, d'ions métalliques paramagnétiques ou de certaines molécules (telles que  $O_2$ ), c'est-à-dire dans des réactions opérant une sélection de spins.

Ce mécanisme peut être illustré par la paire de radicaux, qui joue le rôle d'« espèce modèle » pour la chimie du spin (de la même façon que  $H_2$  est un modèle pour la chimie quantique). Un clivage homolytique va conduire à la formation d'une paire de radicaux. Si la molécule qui a subi le clivage était auparavant dans un état singulet (ce qui est le cas à l'issue de la majorité des réactions thermiques) alors la paire de radicaux résultant du clivage se trouvera en état singulet également. En effet, le mécanisme de rupture de la liaison chimique est environ trois à quatre fois plus rapide que n'importe quel mécanisme pouvant causer une conversion de spin. En revanche, si la molécule se trouve sous état triplet (ce qui est le cas à l'issue de la majorité des réactions photochimiques), alors la paire de radicaux se trouvera à l'état triplet [Gould et al. (1984)]. Deux radicaux formés au sein d'une phase condensée peuvent passer par un état intermédiaire de paire lorsqu'ils se rencontrent accidentellement. On dit alors qu'ils existent au sein d'une « cage de solvants ». Si la paire de radicaux issus d'une rencontre entre ceux-ci est dans état singulet alors une régénération de la molécule initiale est possible. En revanche, si la paire est dans son état triplet, l'interaction des deux radicaux est improductive et la molécule initiale n'est pas régénérée. Ceci est illustré par la Figure 2.8 ci-dessous.

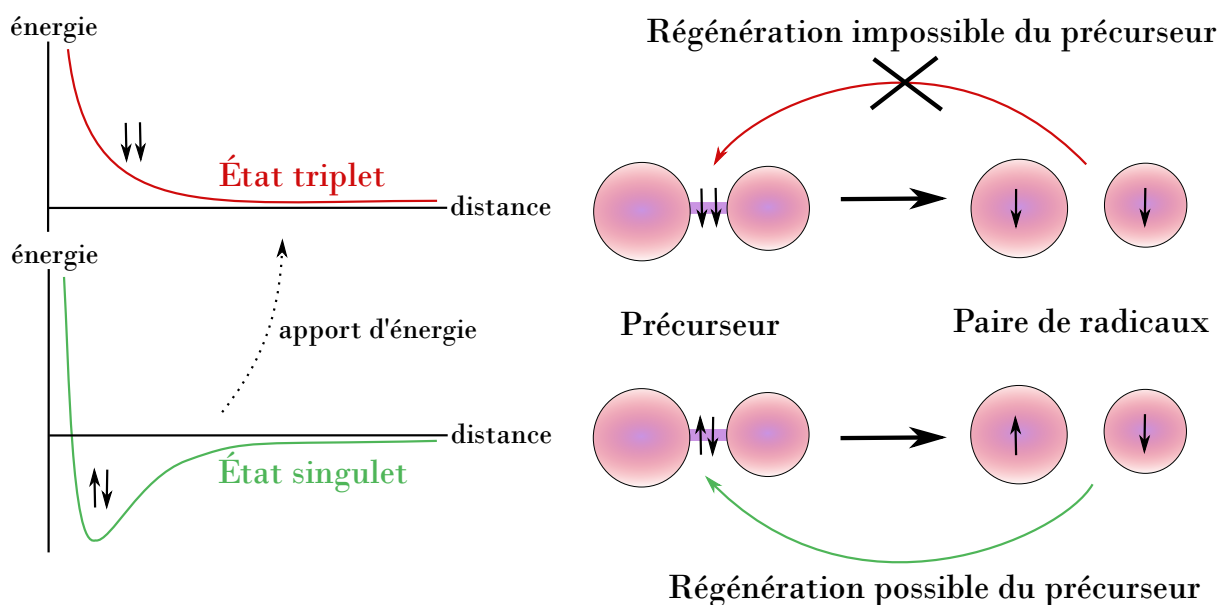


Figure 2.8 | Illustration schématique d'une réaction spin-sélective.

Ces chemins réactionnels peuvent ainsi être influencés par la conversion du spin des radicaux ou *conversion inter système*. Celle-ci peut se produire sous l'influence de plusieurs facteurs [Salikhov

(1996)] :

- Couplage spin-orbite
- Interaction avec un champ magnétique extérieur
- Couplage spin-rotation
- **Interaction hyperfine des électrons avec le champ magnétique nucléaire (hfi)**
- Interaction de la paire de radicaux avec des espèces paramagnétiques additives
- Etc. . .

Tous ces mécanismes de conversion du spin peuvent se retrouver en compétition. Cependant, si l'interaction hyperfine domine pour la conversion inter système, alors un fractionnement isotopique indépendant de la masse dû à un effet d'isotope magnétique peut se produire. Ce mécanisme peut être illustré par la photo-dissociation d'une molécule protonée (MH) et de son équivalent deutéré (MD) [Salikhov (1996)] comme décrit sur la Figure 2.9.

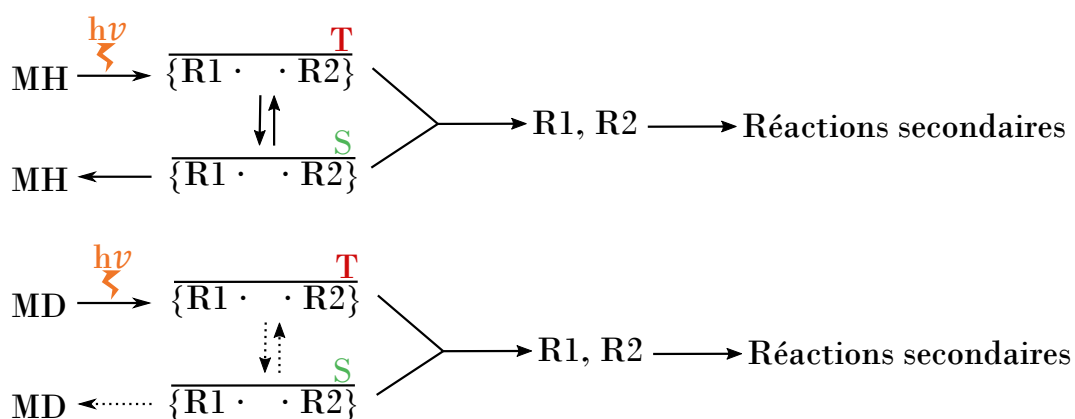


Figure 2.9 | Représentation schématique de la photo-dissociation d'une molécule protonée (MH) et de son équivalente deutérée (MD). La conversion inter-système permet la recombinaison de la molécule initiale. La hfi est plus efficace dans le cas d'une molécule protonée, ce qui va conduire à l'enrichissement en molécules protonées du réactif initial. D'après Salikhov (1996).

Ce phénomène est purement cinétique et va ainsi dépendre du taux d'avancement de la réaction spin-sélective. Le signe du fractionnement dû à l'effet d'isotope magnétique va être lié à l'état de spin du précurseur de la paire de radicaux. Si le précurseur est en état singulet, la paire de radicaux va également être en état singulet. Les molécules qui vont se régénérer seront celles dont la paire de radicaux n'a pas subi de conversion inter système. L'isotope de moment magnétique non-nul va donc être enrichi dans les produits de la réaction. Si le précurseur est en état triplet, les molécules qui vont se régénérer seront celles dont la paire de radicaux a subi une conversion inter système. L'isotope de moment magnétique non-nul sera enrichi préférentiellement dans le réactif [Salikhov (1996)].

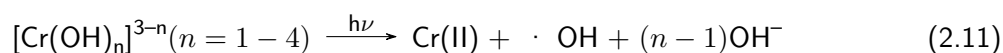
Cet effet a été notamment caractérisé sur les isotopes du mercure au sein de tissus biologiques et



lors d'expériences de photo-réduction en laboratoire [Bergquist and Blum (2007)][Buchachenko et al. (2004)], causant un fractionnement pouvant atteindre jusqu'à 3 ‰. Il a également été identifié sur les isotopes de l'étain [Buchachenko et al. (2006)], de la silice [Step et al. (1988)], de l'uranium [Buchachenko and Khudyakov (1991)], du germanium [Wakasa et al. (1993)], du sulfure [Sten et al. (1990)] et du fer [Amor et al. (2016)].

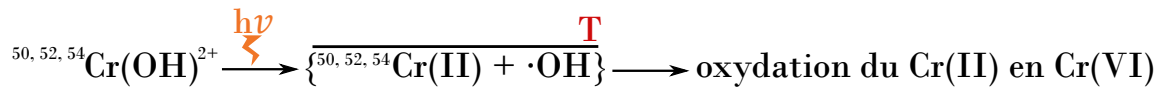
### C. Effet d'isotope magnétique et réactions de photo-oxydation du chrome

Au cours de notre étude nous nous intéresserons plus spécifiquement aux effets d'isotope magnétique résultant de la photo-oxydation du Cr(III) en Cr(VI). Comme mentionné précédemment, le chrome présente un seul isotope impair ( $^{53}\text{Cr}$ ) et donc un seul isotope de moment magnétique non-nul, susceptible donc de causer des conversions inter-systèmes lors de réactions impliquant des paires de radicaux, des espèces paramagnétiques ou des paires ion-radical. Dai et al. (2010) ont proposé un mécanisme réactionnel en milieu aqueux basé sur une première réaction de transfert électronique photo-induit comme décrit dans l'équation ci-dessous :



Cette étape conduit ainsi à la formation d'une paire ion-radical constitué de l'ion Cr(II) et du radical hydroxyle. De la photo-excitation résulte une transition électronique : la molécule précurseur sera ainsi dans son état triplet et la paire ion-radical en résultant le sera également [Kavarnos (1993)]. Le Cr(II) est un précurseur de l'oxydation du Cr(III), qui sera ensuite oxydé par les radicaux hydroxyles ainsi que par l'oxygène dissout dans le système réactionnel pour conduire à la formation de Cr(VI). La réaction de transfert électronique étant réversible [Kavarnos (1993)], une régénération de la molécule initiale est possible si autorisée par le spin des protagonistes de la paire ion-radical. La paire se trouvant sous son état triplet, la régénération ne sera ainsi possible que par la conversion inter système due à l'interaction hyperfine entre le cortège électronique et le moment magnétique non-nul du noyau de l'isotope  $^{53}\text{Cr}$  (conversion inter-système possible uniquement si la transition d'un état à un autre est favorable énergétiquement). On peut ainsi s'attendre à observer un effet d'isotope magnétique suite à l'accumulation du l'isotope magnétique  $^{53}\text{Cr}$  dans les réactifs restants comme illustré par la Figure 2.10.

**Isotopes pairs : I = 0**



**Isotope impair : I = 3/2**

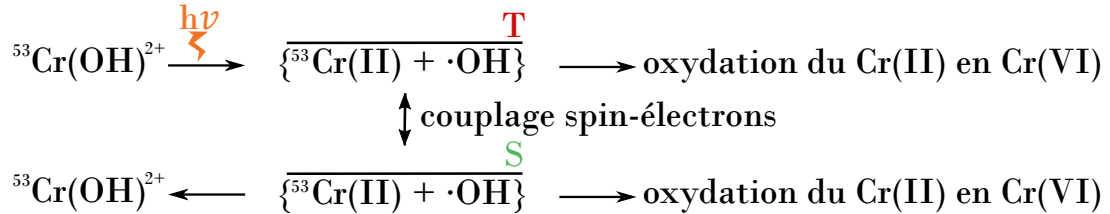


Figure 2.10 | Illustration schématique de la conversion inter-système conduisant à l'accumulation de l'isotope magnétique  ${}^{53}\text{Cr}$  dans le réactif restant.

## IV. Conclusions

Les nombreuses publications éditées au cours des dernières années et citées au sein de ce chapitre illustrent l'intérêt pour l'étude des fractionnements indépendants de la masse dans de nombreux domaines de la géochimie. Les progrès des mesures isotopiques réalisées sur TIMS ou MC-ICP-MS permettent désormais d'identifier des fractionnements indépendants de la masse sur les éléments lourds (tels que le mercure [Bergquist and Blum (2007)] ou l'uranium [Brennecka et al. (2010)]) mais également sur les éléments plus légers (tels que le chrome [Fujii et al. (2008)] ou le fer [Amor et al. (2016)]). Les deux mécanismes à l'origine des fractionnements indépendants de la masse sont susceptibles de causer de tels fractionnements au sein des isotopes du chrome. L'effet de volume nucléaire a déjà été généré en laboratoire [Fujii et al. (2002)] [Fujii et al. (2008)] lors de réactions d'extractions par solvant. La recherche de fractionnements indépendants de la masse sur les isotopes du chrome, ainsi que leur caractérisation au sein de réactions et d'échantillons encore non-étudiés jusqu'à présent peut amener des nouvelles connaissances fondamentales pour l'utilisation de ces fractionnements dans le traçage de réactions et processus géochimiques en milieu naturel.

## Bibliographie

- Amor, M., Busigny, V., Louvat, P., Gelibert, A., Cartigny, P., Durand-Dubief, M., Ona-Nguema, G., Alphan-dery, E., Chebbi, I., and Guyot, F. (2016). Mass-dependent and -independent signature of Fe isotopes in magnetotactic bacteria. *Science*, 352(6286) :705–708.
- Angeli, I. (2004). A consistent set of nuclear rms charge radii : properties of the radius surface  $R(N,Z)$ . *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, 87(2) :185–206.
- Angeli, I., Gangrsky, Y. P., Marinova, K. P., Boboshin, I. N., Komarov, S. Y., Ishkhanov, B. S., and Varlamov, V. V. (2009).  $N$  and  $Z$  dependence of nuclear charge radii. *Journal of Physics G : Nuclear and Particle Physics*, 36(8) :085102.
- Angeli, I. and Marinova, K. (2013). Table of experimental nuclear ground state charge radii : An update. *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, 99(1) :69–95.
- Aufmuth, P., Heilig, K., and Steudel, A. (1987). Changes in Mean-Square Nuclear Charge radii from Optical Isotope Shifts. *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, 37 :455–490.
- Baranov, V. (2000). Isotopes : properties, preparation, applications. *RNTs Kurchatovskij Inst, Moscow (Russian Federation)*.
- Basu, A., Sanford, R. A., Johnson, T. M., Lundstrom, C. C., and Löffler, F. E. (2014). Uranium isotopic fractionation factors during U(VI) reduction by bacterial isolates. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 136 :100–113.
- Bergquist, B. A. and Blum, J. (2007). Mass-Dependent and -Independent Fractionation of Hg Isotopes by Photoreduction in Aquatic Systems. *Science*, 318 :417–420.
- Bigeleisen, J. (1996). Nuclear Size and Shape Effects in Chemical Reactions. Isotope Chemistry of the Heavy Elements. *Journal of the American Chemical Society*, 118(15) :3676–3680.
- Bigeleisen, J. and Mayer, M. G. (1947). Calculation of Equilibrium Constants for Isotopic Exchange Reactions. *The Journal of Chemical Physics*, 15(5) :261–267.
- Birck, J.-L. and Allègre, C. J. (1984). Chromium isotopic anomalies in Allende Refractory Inclusions. *Geophysical Research Letters*, 11(10) :943–946.
- Brennecka, G. A., Borg, L. E., Hutcheon, I. D., Sharp, M. A., and Anbar, A. D. (2010). Natural variations in uranium isotope ratios of uranium ore concentrates : Understanding the  $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$  fractionation mechanism. *Earth and Planetary Science Letters*, 291(1-4) :228–233.
- Bruch, R., Heilig, K., Kaletta, D., Steudel, A., and Wendlandt, D. (1969). Nuclear Volume And Mass Effect In The Optical Isotope Shift Of Light Elements. *Le Journal de Physique Colloques*, 30(C1) :C1–51–C1–58.
- Buchachenko, A. L. (1976). Magnetic Effects in Chemical Reactions. *Russian Chemical Reviews*, 45(5) :375–390.

- Buchachenko, A. L. (2013). Mass-Independent Isotope Effects. *The Journal of Physical Chemistry B*, 117(8) :2231–2238.
- Buchachenko, A. L., Ivanov, V. L., Roznyatovsky, V. A., and Ustynyuk, Y. A. (2006). Magnetic Isotope Effect in the Photolysis of Organotin Compounds. *The Journal of Physical Chemistry A*, 110(11) :3857–3859.
- Buchachenko, A. L. and Khudyakov, I. V. (1991). Magnetic and spin effects in photoreduction of uranyl salts. *Accounts of Chemical Research*, 24(6) :177–183.
- Buchachenko, A. L., Kouznetsov, D. A., Arkhangelsky, S. E., Orlova, M. A., and Markarian, A. A. (2005). Spin Biochemistry : Magnetic  $^{24}\text{Mg}$ – $^{25}\text{Mg}$ – $^{26}\text{Mg}$  Isotope Effect in Mitochondrial ADP Phosphorylation. *Cell Biochemistry and Biophysics*, 43(2) :243–252.
- Buchachenko, A. L., Kouznetsov, D. A., and Shishkov, A. V. (2004). Spin Biochemistry : Magnetic Isotope Effect in the Reaction of Creatine Kinase with  $\text{CH}_3\text{HgCl}$ . *The Journal of Physical Chemistry A*, 108(5) :707–710.
- Chacko, T., Cole, D. R., and Horita, J. (2001). 1 Equilibrium Oxygen, Hydrogen and Carbon Isotope Fractionation Factors Applicable to Geologic Systems. page 81.
- Dai, R., Yu, C., Liu, J., Lan, Y., and Deng, B. (2010). Photo-Oxidation of Cr(III)Citrate Complexes Forms Harmful Cr(VI). *Environmental Science & Technology*, 44(18) :6959–6964.
- Fricke, G., Bernhardt, C., Heilig, K., Schaller, L., Schellenberg, L., Shera, E., and Dejager, C. (1995). Nuclear Ground State Charge Radii from Electromagnetic Interactions. *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, 60(2) :177–285.
- Fry, B. (2006). *Stable isotope ecology*. Springer, New York, NY. OCLC : ocm67870410.
- Fujii, T., Moynier, F., Yin, Q.-Z., and Yamana, H. (2008). Mass-Independent Isotope Fractionation in the Chemical Exchange Reaction of Chromium (III) Using a Crown Ether. *Journal of Nuclear Science and Technology*, 45(sup6) :6–9.
- Fujii, T., Suzuki, D., Gunji, K., Watanabe, K., Moriyama, H., and Nishizawa, K. (2002). Nuclear Field Shift Effect in the Isotope Exchange Reaction of Chromium(III) Using a Crown Ether. *The Journal of Physical Chemistry A*, 106(30) :6911–6914.
- Gould, I. R., Turro, N. J., and Zimmt, M. B. (1984). Magnetic Field and Magnetic Isotope Effects on the Products of Organic Reactions. In *Advances in Physical Organic Chemistry*, volume 20, pages 1–53. Elsevier.
- Heilig, K. and Wendlandt, D. (1967). Isotope shift in Cr I. *Physics Letters A*, 25(3) :277–278.
- Heyde, K. L. G. (1994). *The Nuclear Shell Model*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg.
- Hulston, J. R. and Thode, H. G. (1965). Variations in the  $\text{S}^{33}$ ,  $\text{S}^{34}$ , and  $\text{S}^{36}$  contents of meteorites and their relation to chemical and nuclear effects. *Journal of Geophysical Research*, 70(14) :3475–3484.

- Kavarnos, G. J. (1993). *Fundamentals of photoinduced electron transfer*. VCH Publishers, New York, NY.
- King, W. H. (1984). *Isotope Shifts in Atomic Spectra*. Springer US, Boston, MA.
- Knyazev, D., Semin, G., and Bochkarev, A. (1999). Nuclear quadrupole contribution to the equilibrium isotope effect. *Polyhedron*, 18(20) :2579–2582.
- Knyazev, D. A. and Myasoedov, N. F. (2001). Specific Effects Of Heavy Nuclei In Chemical Equilibrium. *Separation Science and Technology*, 36(8-9) :1677–1696.
- Mayer, M. G. (1949). On Closed Shells in Nuclei. II. *Physical Review*, 75(12) :1969–1970.
- Nomura, M., Higuchi, N., and Fujii, Y. (1996). Mass Dependence of Uranium Isotope Effects in the U(IV) - U(VI) Exchange Reaction. *Journal of the American Chemical Society*, 118(38) :9127–9130.
- Pagel, B. E. J. (2009). *Nucleosynthesis and Chemical Evolution of Galaxies*. Cambridge University Press, 2 edition.
- Rosenthal, J. E. and Breit, G. (1932). The Isotope Shift in Hyperfine Structure. *Physical Review*, 41(4) :459–470.
- Salikhov, K. M. (1996). *Magnetic Isotope Effect in Radical Reactions*. Springer Vienna, Vienna.
- Schauble, E., Rossman, G. R., and Taylor, H. P. (2004). Theoretical estimates of equilibrium chromium-isotope fractionations. *Chemical Geology*, 205(1-2) :99–114.
- Schauble, E. A. (2007). Role of nuclear volume in driving equilibrium stable isotope fractionation of mercury, thallium, and other very heavy elements. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71(9) :2170–2189.
- Seltzer, E. C. (1969). K X-Ray Isotope Shifts. *Physical Review*, 188(4) :1916–1919.
- Sten, E. N., Tarasov, V. F., Buchachenko, A. L., Grinenko, V. A., and Ustinov, V. A. (1990). The magnetic isotopic effect for sulfur nuclei. *Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR Division of Chemical Science*, 39(5) :1075–1075.
- Step, E., Tarasov, V., and Buchachenko, A. (1988). <sup>29</sup>Si magnetic isotope effects in the photolysis of silyl ketones. *Chemical Physics Letters*, 144(5-6) :523–526.
- Tomlinson, W. J. and Stroke, H. H. (1962). Nuclear Isomer Shift in the Optical Spectrum of Hg 195 : Interpretation of the Odd-Even Staggering Effect in Isotope Shift. *Physical Review Letters*, 8(11) :436–438.
- Turro, N. J. (1983). Influence of nuclear spin on chemical reactions : Magnetic isotope and magnetic field effects (A Review). *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 80(2) :609–621.
- Urey, H. C. (1947). The thermodynamic properties of isotopic substances. *Journal of the Chemical Society*, pages 562–581.

Wakasa, M., Hayashi, H., Kobayashi, T., and Takada, T. (1993). Enrichment of germanium-73 with the magnetic isotope effect. *The Journal of Physical Chemistry*, 97(51) :13444–13446.

Wohlfahrt, H. D., Shera, E. B., Hoehn, M. V., Yamazaki, Y., and Steffen, R. M. (1981). Nuclear charge distributions in 1 f 7 2 -shell nuclei from muonic x-ray measurements. *Physical Review C*, 23(1) :533–548.

Zachary, S. (2017). *Principles of Stable Isotope Geochemistry*. 2 edition.

Zheng, W. and Hintelmann, H. (2010). Nuclear Field Shift Effect in Isotope Fractionation of Mercury during Abiotic Reduction in the Absence of Light. *The Journal of Physical Chemistry A*, 114(12) :4238–4245.



## **Chapitre 3**

# **Matériel et Méthodes**



Ce chapitre est divisé en deux parties. La première traite des protocoles chimiques de dissolution et de purification du chrome dans les échantillons issus de la mission de terrain réalisée dans la région de Kanpur (Uttar Pradesh, Inde), ainsi que dans les d'échantillons de minerai et de concentrés uranifères. La deuxième partie explicite la méthode de mesure de la composition isotopique en chrome des échantillons à l'aide d'un spectromètre de masse à ionisation thermique (TIMS) Thermo Triton<sup>TM</sup> plus.

## I. Protocoles chimiques

### A. Démarche d'élaboration et de validation du protocole

La méthode de purification du chrome à partir d'échantillons ayant des matrices diverses et complexes (eaux, sols, minerais, roches, résidus d'extraction minière, effluents de tannerie chargés en matière organique, etc. . . ) a été adaptée à partir du protocole originellement élaboré par [Birck and Allègre \(1984\)](#). Les méthodes de dissolution ont été adaptées au type d'échantillon à purifier, et une colonne permettant la séparation du chrome et du molybdène a été rajoutée afin de pouvoir permettre la récupération de ces deux éléments à partir du même échantillon (notamment pour l'étude des échantillons uranifères : minerais d'uranium et concentrés d'uranium).

A chaque étape du processus de purification, deux exigences doivent être satisfaites afin de permettre à l'issue du processus la mesure d'une composition isotopique sans biais :

- Le rendement d'extraction du chrome doit être de 100% afin de ne pas risquer d'induire des fractionnements isotopiques indépendants de la masse lors de la séparation chimique, qui ne pourraient être discriminés des fractionnements déjà présents que nous cherchons à caractériser. Cette condition a été vérifiée en mesurant le chrome d'une solution standard qui est passée par la procédure de séparation et purification chimique et en montrant qu'elle n'induisait pas de fractionnements isotopiques indépendants de la masse pour le chrome.
- Aucune contamination ne doit être apportée par le processus de purification afin de ne pas apporter à l'échantillon un deuxième réservoir de chrome qui pourrait avoir une composition isotopique différente. Cette condition est vérifiée par la réalisation d'un blanc de procédure, c'est-à-dire en analysant la quantité de chrome présente après avoir réalisé la totalité du protocole sans échantillon.

Toutes les manipulations ont été effectuées en salle blanche (salle en surpression évitant l'entrée de particules de l'extérieur et donc limitant les contaminations chimiques) et sous température contrôlée entre 20°C et 21°C. Tous les réactifs utilisés sont purifiés afin de s'affranchir également d'une contamination par leur utilisation : eau milliQ, acides distillés et eau oxygénée Suprapur. Toutes les

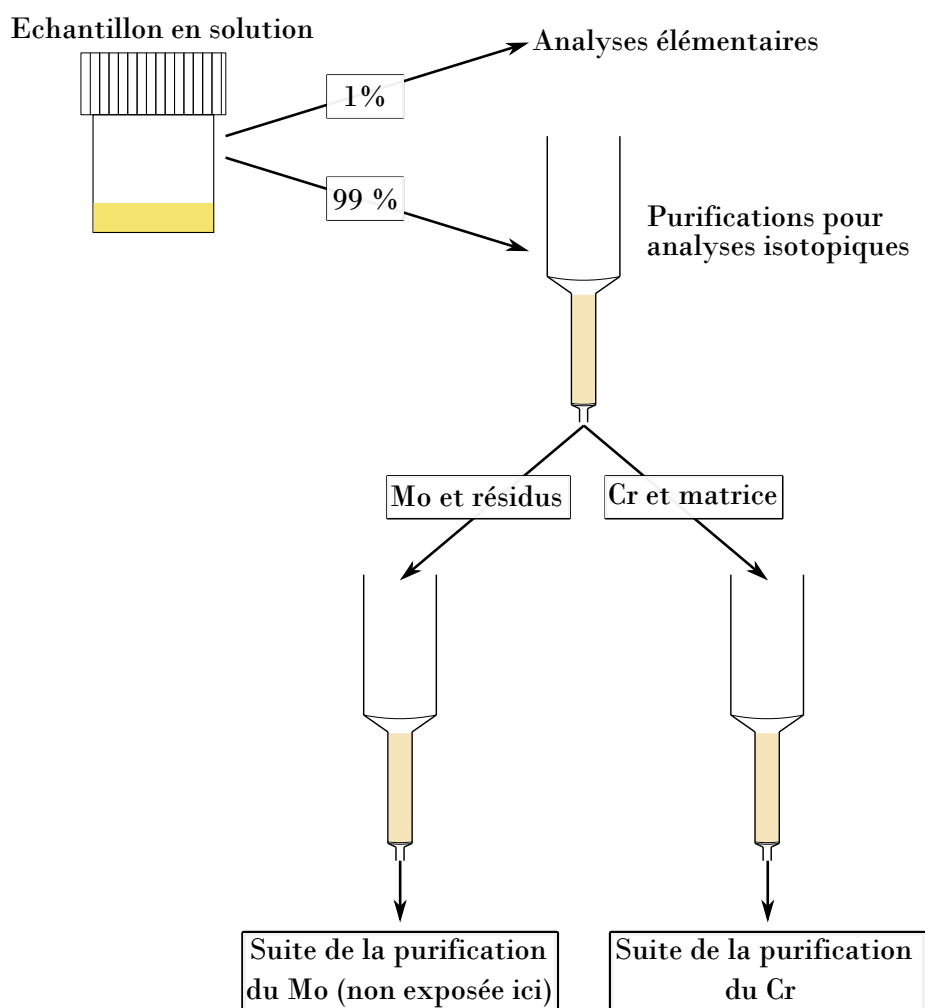


Figure 3.1 | Schéma de la stratégie analytique.

étapes du protocole de purification sont récupérées dans des contenants en Téflon (Saville<sup>TM</sup> PFA) nettoyés préalablement par des bains d'acide nitrique, chlorhydrique et fluorhydrique successifs.

## B. Préparation des échantillons solides

Les échantillons solides (notamment les charrées de chrome : résidus de l'extraction des sels de chrome décrits plus en détail au chapitre 5) nécessitent d'être préalablement réduits en poudre fine avant toute étape de dissolution. Le broyage s'effectue dans un mortier en agate. Afin d'éviter toute contamination, celui-ci est nettoyé avec de l'éthanol, de l'acide nitrique 0.5 N et de l'eau milliQ entre chaque broyage. De plus, une portion de chaque échantillon a été broyée et jetée trois fois avant le broyage final afin de conditionner le mortier.

Plusieurs grammes sont réduits en poudre fine homogénéisée, au sein de laquelle un prélèvement de quelques milligrammes sera effectué pour réaliser la dissolution de l'échantillon. Ceci permet d'obtenir une portion représentative de l'échantillon, qui sera ensuite purifiée et analysée.

### C. Dissolution des échantillons

Selon les concentrations en chrome, entre 20 mg et 50 mg ont été dissouts pour les échantillons de charrées de chrome, entre 15 mg et 1 g pour les échantillons uranifères et entre 20 mg et 300 mg pour les standards primaires (terrestres) et secondaires (météorites). Concernant les échantillons liquides (eaux de nappes et échantillons de station d'épuration), entre 1 et 10 mL ont été évaporés avant l'étape de dissolution.

Les protocoles de dissolution utilisent tous les acides nitriques, fluorhydriques et chlorhydrique concentrés, ainsi que de l'eau oxygénée dans certains cas. L'acide nitrique, éventuellement couplé à l'eau oxygénée, ainsi que l'eau régale (HCl : HNO<sub>3</sub> en proportions 3 : 1) permet d'oxyder la matière organique présente dans l'échantillon. L'acide fluorhydrique dissout les silicates et permet l'élimination de la silice par évaporation des complexes SiF<sub>4</sub><sup>-</sup>. Cependant cette réaction peut également s'accompagner de la formation de fluorures insolubles tels que MnF<sub>2</sub>, CaF<sub>2</sub> et MgF<sub>2</sub>. Ces fluorures peuvent être re-solubilisés par réaction avec de l'eau régale ou avec de l'acide chlorhydrique concentré.

Les mélanges d'acides, temps et volumes d'attaques varient selon la quantité de matière et la nature des échantillons dissouts, comme explicité dans les paragraphes ci-dessous. Pour les échantillons impossibles à mettre en solution par attaque acide à pression atmosphérique (échantillons de charrées de chrome et chromite), une phase de dissolution par micro-onde a également été mise en place.

#### Standards primaires (terrestres sauf chromites) et secondaires (météorites)

L'échantillon est tout d'abord attaqué par 10 mL d'un mélange de HNO<sub>3</sub> et d'HF concentrés 1 : 1, à 160°C pendant 48h. Il est ensuite évaporé à sec à 120°C, puis repris dans 6 mL d'eau régale et maintenu à 140°C pendant 12h. Il est ensuite évaporé à nouveau à 120°C puis repris dans 3 mL d'HNO<sub>3</sub> auxquels sont ajoutés progressivement à froid 2 mL d'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> à 30%. Il est à nouveau évaporé à 120°C, et cette étape est répétée une fois. Enfin, l'échantillon est repris une fois dans 4 mL d'HCl concentré, évaporé, puis une fois dans 4 mL d'HCl 5N et à nouveau évaporé. Ces dernières étapes permettent l'élimination de toute trace d'acide nitrique en solution, et la préparation de l'échantillon pour la première colonne de séparation chimique.

#### Échantillons uranifères

La principale difficulté rencontrée lors de la dissolution de ces échantillons est la grande quantité de matière nécessaire à l'obtention d'une quantité de chrome et de molybdène suffisante pour réaliser les analyses isotopiques sur l'échantillon. La dissolution se fait par un mélange d'HNO<sub>3</sub> et d'HF concentrés en proportions 1 : 1 dans un volume d'au moins 6 mL, et porté à 140°C pendant 48h.

L'échantillon est ensuite évaporé et repris deux fois dans l'eau régale à 140°C, pendant au moins 4 heures à chaque passage. En présence de matière organique (visible par la formation d'un liseré noir sur le pourtour du bécher) il est nécessaire d'ajouter une étape d'attaque en HNO<sub>3</sub> et eau oxygénée, qui s'effectue à basse température. Enfin, afin de préparer l'échantillon au protocole de purification il est nécessaire de reprendre deux fois l'échantillon dans plusieurs mL d'HCl concentré.

### **Echantillons liquides (eaux et étapes d'épuration)**

Ces échantillons se caractérisent par une grande quantité de matière organique. La première étape de dissolution consiste à attaquer l'échantillon à froid avec 5 mL de l'HNO<sub>3</sub> 6N, auxquels sont ajoutés progressivement 50 µL d'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> à 30%. L'échantillon est ensuite évaporé et repris dans 3 mL d'HNO<sub>3</sub> concentré puis porté durant 48h à 140°C. Il est ensuite évaporé à 120°C, repris dans 4 mL d'eau régale à froid puis chauffé à 120°C. Il est à nouveau évaporé et repris successivement dans de l'HCl concentré et de l'HCl 5N afin d'éliminer les traces d'HNO<sub>3</sub> et de le conditionner pour les étapes de purification.

### **Chromites et charrées de chrome**

Les minerais de chrome sont connus pour être résistants à la dissolution à l'acide [Matern (2017)]. En effet, Weng et al. (1994) et Morrison et al. (2009) ont reporté qu'une digestion menée par réaction avec HCl, HF et HNO<sub>3</sub> n'ont conduit qu'à une dissolution partielle de la chromite. L'échantillon est soumis à une première étape de dissolution par HNO<sub>3</sub> concentré (5 mL) et H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> à 30% (2 mL) à froid, évaporé puis repris dans 4 mL d'HNO<sub>3</sub> concentré et porté à 140°C afin d'éliminer la matière organique. Il est ensuite évaporé puis repris dans 4 mL d'eau régale et chauffé à 140°C. Il est à nouveau évaporé, puis repris dans 6 mL d'un mélange d'HNO<sub>3</sub> et d'HF concentrés en proportions 1 : 1 et chauffé à 140°C. A ce stade, des grains noirs insolubles (probablement des spinelles) sont encore présents en solution. Ceux-ci sont séparés de la solution par centrifugation et broyés à nouveau au mortier en agate. Ils sont ensuite soumis à une dissolution au micro-onde Milestone UltraWAVE en présence d'HNO<sub>3</sub> et d'HF concentrés afin de réaliser leur dissolution totale, d'après la méthode adaptée de Matern (2017). La solution issue de la dissolution au micro-onde est ensuite rassemblée à nouveau avec la solution issue des premières étapes de dissolution de l'échantillon et le tout est évaporé à 120°C. L'échantillon est enfin repris successivement dans de l'HCl concentré et de l'HCl 5N afin d'éliminer les traces d'HNO<sub>3</sub> et de le préparer à la chimie de purification.

## D. Purification chimique du chrome

Le but de la purification est d'obtenir un sel de chrome analysable au spectromètre de masse à ionisation thermique, c'est-à-dire exempt de tout autre élément que le chrome et de toute matrice. En effet, la présence de certains cations issus de la dissolution de certaines matrices tels que  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  et  $\text{K}^+$  peuvent perturber l'émission du chrome et induire des fractionnements isotopiques instrumentaux, ou simplement empêcher d'avoir une émission suffisamment élevée et stable pour obtenir une mesure fiable. Il est également important de s'affranchir des éléments pouvant causer des interférences isobariques tels que le titane et le vanadium interférents sur la masse 50 et le fer sur la masse 54.

De plus, afin de ne pas risquer d'induire des fractionnements isotopiques indépendants de la masse au cours de la séparation chimique, le rendement total de la chimie doit être supérieur à 80% [Trinquier (2005)]. Le protocole de purification a été adapté à partir des protocoles publiés dans la littérature au cours des dernières années [Birck and Allègre (1988)][Trinquier (2005)][Larsen et al. (2016)][Zhu et al. (2020)]. Il consiste en une élution sélective du chrome sous sa forme trivalente sur de la résine échangeuse de cations. Deux colonnes ont été ajoutées préalablement à la phase de purification sur résine cationique et permettent la séparation du chrome et du molybdène sur un même échantillon, ainsi que d'optimiser la séparation du chrome et du titane (qui peut causer des interférences isobariques comme indiqué précédemment).

### Colonne préliminaire de séparation chrome-molybdène

La première élution servant à séparer le chrome du molybdène est réalisée sur 2 mL de résine anionique Eichrom AG 1X-8 de maille 100-200. Celle-ci est préalablement nettoyée par l'ajout successif de 10 mL d'HCl 5N, 10 mL d'eau milliQ, 10 mL d'HCl 6N et 10 mL d'eau milliQ. la colonne est ensuite conditionnée par 6 mL d'HCl 5N. L'échantillon y est ensuite chargé dans 2 mL d'HCl 5N, et le chrome est collecté par ajout de 10 mL d'HCl 5N. Le molybdène est ensuite collecté avec l'ajout de 30 mL d'HCl 0.6N.

### Purification du chrome

La purification du chrome à proprement parler consiste en trois éluions successives sur résine échangeuse de cations. La première élution vise à éliminer la matrice tandis que la seconde permet de s'affranchir des résidus de fer, aluminium, titane et vanadium. La troisième colonne, identique à la première, permet d'assurer une élimination totale des éléments majeurs qui, s'ils sont encore présents au sein des sels de chrome, perturbent fortement l'émission lors de la mesure au spectromètre de masse.

Ces éluions sont effectuées sur des colonnes BioRad en poly-propylène (2 mL de contenance, 10 mL de réservoir). La résine utilisée est une résine cationique BioRad AG 50W-X12, de maille 200-400 sous sa forme H<sup>+</sup>. Le choix du pourcentage de réticulation (ici 12%) est différent de celui effectué par [Trinquier \(2005\)](#) qui était de 8%. Ceci permet d'obtenir une meilleure séparation du chrome des autres éléments, et également de s'affranchir du double-pic d'éluion du chrome lors de la première colonne, comme évoqué par [Trinquier \(2005\)](#). La nature des acides ainsi que les volumes d'éluion sont reportés dans le Tableau 3.3.

<b>1ère colonne : 1 mL de résine AG 50W-X12 200-400 mesh</b>		
Nature de l'opération	Acide	Volume d'éluion
Nettoyage de la résine	HCl 6N	10 mL
	H2O milliQ	10 mL
Conditionnement	HCl 1N	5 mL
Chargement	HCl 6N	0.2 mL
	H2O milliQ	1 mL
Éluion Cr	HCl 1N	7 mL

<b>2ème colonne : 0.33 mL de résine AG 50W-X12 200-400 mesh</b>		
Nature de l'opération	Acide	Volume d'éluion
Nettoyage de la résine	HF 0.5N	3 mL
	H2O milliQ	5 mL
	HCl 1N	3 mL
	HCl 2N	3 mL
	H2O milliQ	5 mL
Conditionnement	HNO3 0.15N	3 mL
Chargement	HNO3 0.15N	2 mL
Éluion Al, Ti, V et Fe	HF 0.5N	3 mL
Éluion matrice et Mn, Cu	HCl 1N	8 mL
Elution Cr	HCl 2N	7 mL

<b>3ème colonne : 1 mL de résine AG 50W-X12 200-400 mesh</b>		
Protocole identique à la première colonne.		

Tableau 3.1 | Protocole de purification chimique du Cr.

Comme décrit un peu plus haut dans ce chapitre, le rendement total de la chimie doit être supérieur à 80% afin de s'affranchir de potentiels fractionnements indépendants de la masse induits par la chimie qui ne pourraient être corrigés par la suite. Or, la deuxième colonne de purification du chrome présente une éluion de l'élément sous forme de deux pics, avec 10% à 30% (selon la nature et la quantité de matrice restant au sein de l'échantillon) du chrome élué en première partie d'éluion avec l'Al, le Ti et le V (Figure 3.2). Afin de maximiser le rendement, ce premier pic est récupéré et repassé dans la même colonne avant la poursuite du protocole de purification.

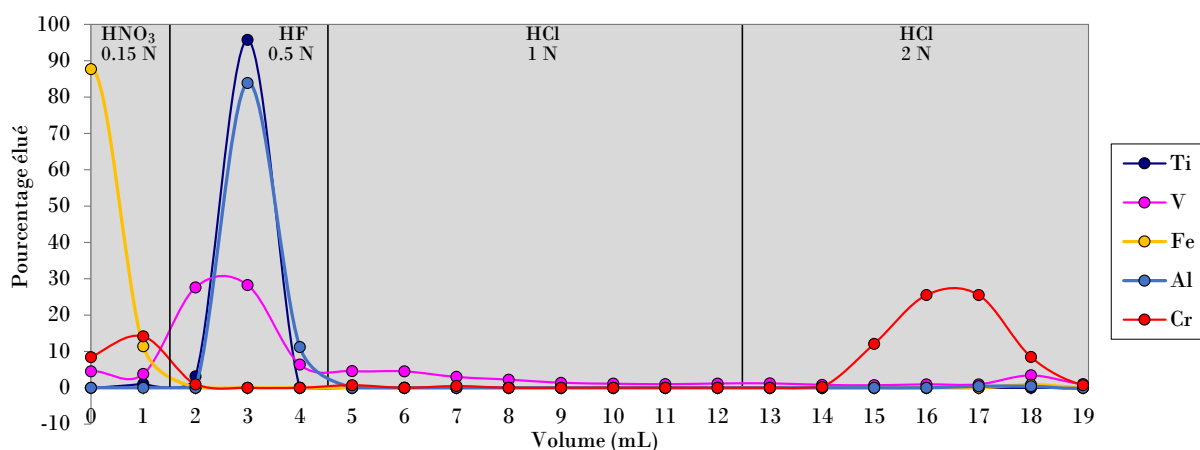


Figure 3.2 | Courbe d'élution pour la deuxième colonne de purification. On y observe l'élution en double-pic pour le chrome.

Le protocole de purification du chrome ainsi que les rendements associés à chaque colonne sont résumés dans la Figure 3.3 (ci-dessous).

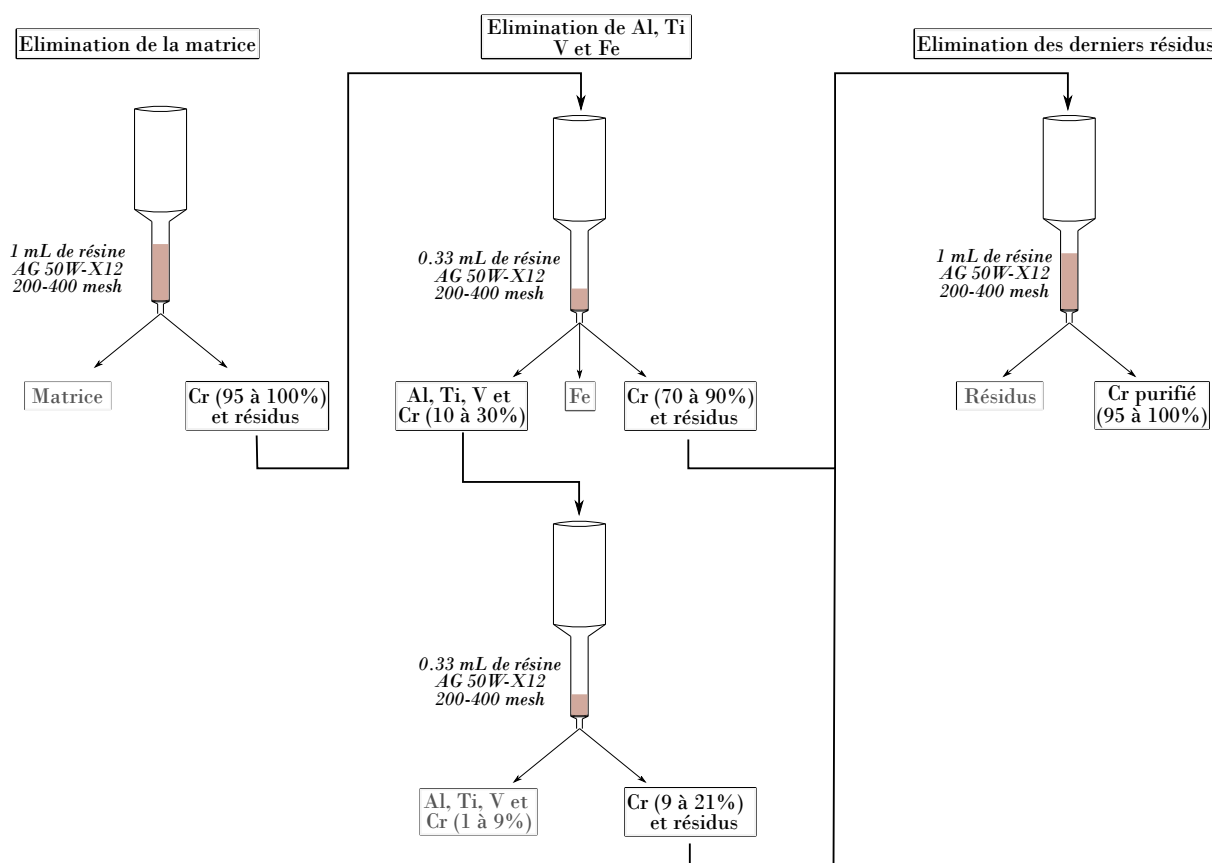


Figure 3.3 | Résumé schématique du protocole de purification du chrome sur résine cationique et de son rendement par colonne.

## II. Analyse des fractionnements indépendants de la masse du chrome par spectromètre de masse à ionisation thermique.

Les compositions isotopiques en chrome de nos échantillons sont mesurées par « Spectromètre de Masse à Ionisation Thermique » (TIMS). Cet instrument est particulièrement adapté pour la recherche de fractionnements isotopiques indépendants de la masse sur le chrome car, ces derniers étant généralement de faible amplitude (de l'ordre de la dizaine de ppm [Fuji et al. (2008)]) il est nécessaire d'obtenir une précision optimale pour pouvoir les identifier. Or, au cours des dernières années, les sources de dispersion instrumentales pour les mesure des isotopes du chrome au TIMS ont été mieux contraintes, permettant d'abaisser la reproductibilité de 200 ppm à quelques ppm, condition nécessaire pour résoudre des anomalies indépendantes de la masse [Trinquier (2005)][Qin and Wang (2017)][Göpel et al. (2015)][Mougel et al. (2018)][Zhu et al. (2021)]. Malgré les améliorations des mesures des fractionnements indépendants de la masse du Cr par Spectromètre de Masse Multicollection à Torche Plasma (MC-ICP-MS) réalisées au cours des dernières années, une grande quantité de Cr (30 à 60  $\mu\text{g}$ , contre 1 à 2  $\mu\text{g}$  avec un TIMS) est nécessaire pour obtenir des reproductibilités du même ordre de grandeur que celles obtenues au TIMS [Schiller et al. (2014)].

Nous détaillerons dans un premier temps le fonctionnement de ce spectromètre puis la méthode utilisée pour effectuer les mesures, et les difficultés rencontrées au cours de sa mise en place. Enfin, nous décrirons le traitement des données.

### A. Principe des mesures par TIMS

Pour effectuer une mesure de composition isotopique d'un élément au TIMS, l'échantillon est tout d'abord déposé sur un filament de Re qui est un métal réfractaire. Ces filaments sont purifiés au préalable par plusieurs raffinages de zone et leur pureté est typiquement de 99.995%. Ce filament est ensuite parcouru d'un courant conduisant à l'élévation de sa température par effet Joule, menant à l'évaporation et l'ionisation de l'échantillon. Dans le cadre d'une méthode en simple filament, c'est le même finalement qui est utilisé pour l'évaporation et l'ionisation du chrome (Figure 3.4 (1)). Pour une méthode en double filament, l'évaporation se fait sur un filament et l'ionisation sur un filament positionné en face du premier. Le faisceau d'ions est ensuite accéléré grâce à un potentiel de 10 keV et focalisés par une série de lentilles soumises à des potentiels décroissants jusqu'à atteindre la fente de sortie, au potentiel de masse (Figure 3.4 (2)). Ces lentilles permettent de focaliser le faisceau d'ions au niveau de la fente de sortie de manière à minimiser la largeur du faisceau et sa dispersion radiale. Les ions sont ensuite triés selon le rapport masse/charge par un secteur magnétique (Figure 3.4 (3)). Les faisceaux des différents isotopes sont ensuite collectés par 9 cages de Faraday. Pour chaque cage,



les ions heurtent le détecteur venant ainsi générer un courant dont l'intensité est mesurée (Figure 3.4 (4)).

### Processus de thermo-ionisation

Le filament en métal sur lequel est déposé l'échantillon est parcouru par un courant électrique dans une enceinte sous vide : la source. Par effet Joule, ce courant électrique va conduire à l'élévation de la température du filament et amener à l'évaporation et l'ionisation de l'échantillon. L'efficacité de l'ionisation est décrite par l'équation de Saha-Langmuir [Langmuir and Kingdon (1925)] :

$$\frac{n+}{n0} = \frac{g+}{g0} e^{\frac{W-IP}{kT}} \quad (3.1)$$

Avec  $n(+)$  le nombre d'atomes ionisés,  $n0$  le nombre d'atomes évaporés sous forme neutre,  $g$  le degré de dégénérescence des espèces ionisées (+) ou neutres (0),  $W$  la fonction de travail de la surface métallique,  $IP$  le potentiel d'ionisation de l'élément d'intérêt,  $k$  la constante de Boltzmann et  $T$  la température.

Cette équation traduit ainsi la relation entre l'efficacité de l'ionisation et de nombreux paramètres. Premièrement, la nature du métal utilisé comme surface d'évaporation et/ou d'ionisation pour l'élément analysé va être d'une importance prépondérante. Le métal est généralement sélectionné parmi les suivants : tantale, platine, tungstène ou rhénium. En raison de sa fonction de travail élevée (4.72 eV), ainsi que de sa forte température de fusion (3185°C), c'est le rhénium qui est utilisé le plus couramment pour les analyses [Herbert and Johnstone (2003)]. Le filament doit également être très pur (>99.99%) afin de ne pas risquer que des impuretés présentes dans le métal interfèrent avec l'élément analysé. L'émission peut être également optimisée par le dépôt d'un activateur par-dessus le sel de l'élément. Celui-ci contribue alors à contrôler l'évaporation et la température d'émission, ainsi qu'à accroître la fonction de travail du métal utilisé comme support.

Ensuite, les éléments dont la composition isotopique va être préférentiellement caractérisée par une analyse au TIMS sont ceux présentant un faible potentiel d'ionisation. Le chrome se prête tout à fait à une telle analyse, son potentiel d'ionisation étant relativement faible (6.766 eV). Enfin, la relation de Saha-Langmuir met également en évidence la relation entre la température et le rendement d'ionisation. Dans le cas d'une ionisation du chrome sur un filament de rhénium, la différence  $W-IP$  est négative : le rendement d'ionisation augmente alors avec la température, ce qui est le cas le plus fréquent. Il est cependant nécessaire de limiter la température au cours de la mesure afin de trouver un équilibre entre une ionisation efficace et une évaporation pas trop rapide afin que l'élément aie le temps d'être analysé.

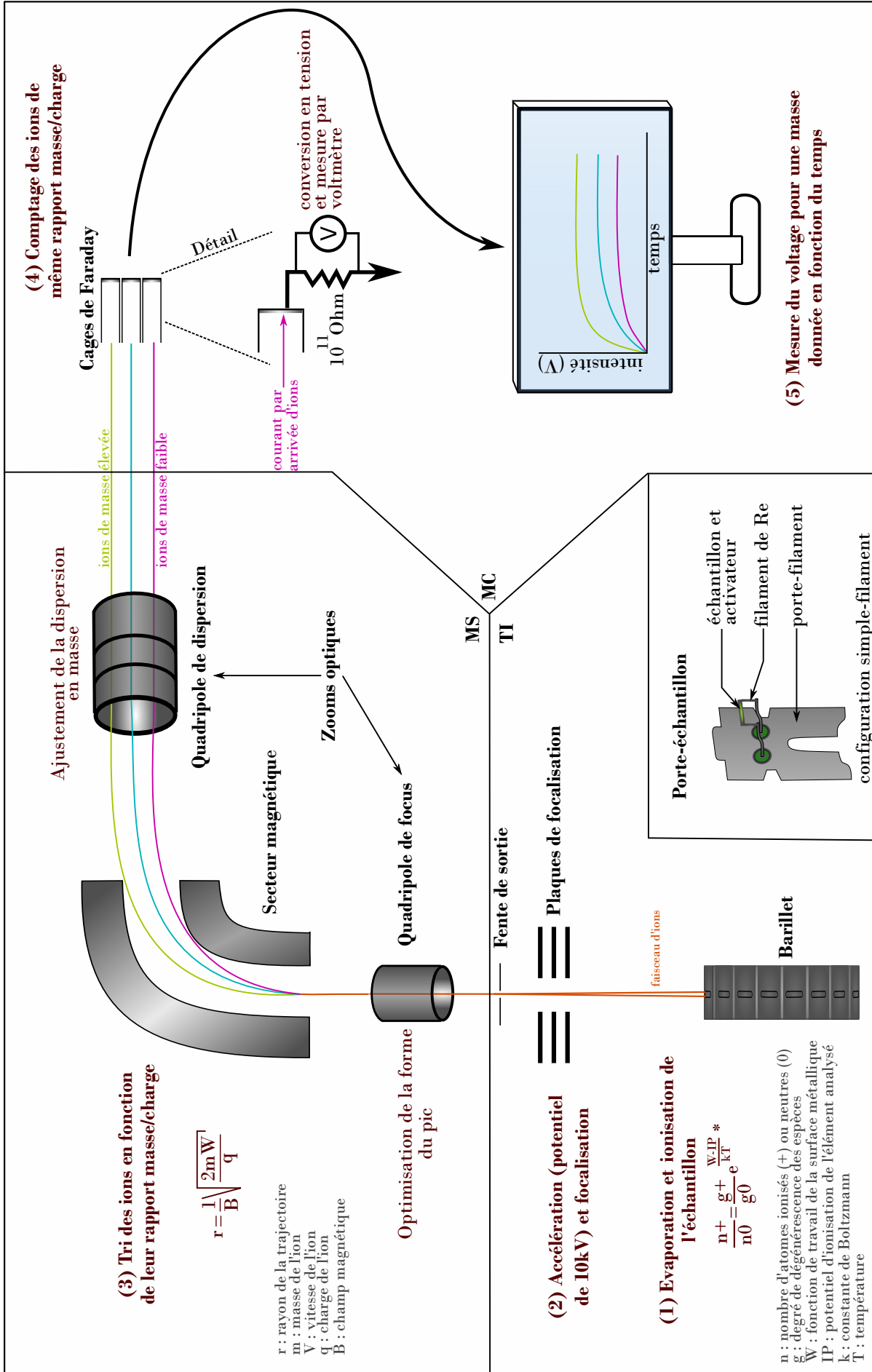


Figure 3.4 | Schéma des principales étapes d'une mesure de composition isotopique au TIMS Triton PLUS<sup>TM</sup>. La mesure décrite est effectuée en ionisation positive et simple-filament. \* d'après [Langmuir and Kingdon (1925)].

### La séparation en masse dans l'analyseur

Une fois focalisé par les différentes plaques de la source, le faisceau d'ions pénètre dans l'analyseur. Celui-ci est uniquement constitué d'un secteur magnétique (à la différence d'un MC-ICP-MS contenant également un secteur électrostatique) permettant la séparation des ions selon leur rapport masse sur charge. Le rayon de courbure d'un ion de masse  $m$ , charge  $q = ze$  et de vitesse  $v$ , soumis à un champ magnétique  $B$  perpendiculaire à la direction du faisceau est décrite par la relation suivante :

$$r = \frac{1}{B} \sqrt{\frac{2mv}{q}} \quad (3.2)$$

En sortie du secteur magnétique, les faisceaux des différents isotopes sont ainsi séparés. Les quadripôles présents en entrée et sortie du secteur magnétique permettent d'opérer de légers ajustements à la dispersion de l'instrument afin d'ajuster l'espacement des faisceaux d'ions à l'espacement des collecteurs.

### Le système de détection

Les faisceaux d'ions individualisés sont enfin collectés par les cages de Faraday, positionnées selon la direction de ces derniers. Les cages sont au nombre de neuf : huit mobiles et une cage centrale fixe. La collection des ions sur la cage en graphite génère un courant, amplifié par une résistance de  $10^{11} \Omega$  : on obtient alors une tension de l'ordre de quelques millivolts à quelques volts suivant la loi d'Ohm. Le signal est alors mesuré par un voltmètre et traité par ordinateur.

Le système en multi-collection permet de mesurer simultanément tous les isotopes. Cette avancée technologique permet de s'affranchir des problèmes des variations d'intensité au cours de la mesure d'un rapport isotopique : les isotopes étant collectés simultanément, ils sont ainsi affectés de la même manière par ces variations [Carlson (2014)].

## B. Mesure de la composition isotopique du chrome

### Dépôt de l'échantillon sur filament et activateur

Le montage des filaments sur leur support est réalisé au laboratoire à partir de rubans de rhénium fournis par H. Cross Company. Les porte-filaments sont lavés à chaud à l'aide d'acide perchlorique 10% pendant 30 minutes entre deux utilisations. Les rubans de rhénium y sont ensuite soudés en utilisant un appareil de soudure par point. L'ensemble filament-porte filament est alors dégazé dans une enceinte sous vide et à chaud pendant 1h en utilisant un courant de 4A, puis laissé à l'air libre

au moins 24h avant utilisation.

La méthode de dépôt a été mise en place à partir de celle décrite par [Trinquier et al. \(2008a\)](#). Le chrome est mesuré en configuration de simple-filament. Le chrome purifié est repris en HCl 5% dans un volume d'1  $\mu\text{L}$  par  $\mu\text{g}$  de chrome. Il est tout d'abord déposé au centre du filament puis évaporé par circulation d'un courant à 0.7 A dans le filament. Un mélange de solution d'activateur est ensuite déposé au-dessus de l'échantillon évaporé. La composition de l'activateur est la suivante [[Trinquier \(2005\)](#)] :

- 1.4  $\mu\text{L}$  de gel de silice à 4%,
- 1  $\mu\text{L}$  d'acide borique à 5000 ppm,
- 0.7  $\mu\text{L}$  d'Al à 1000 ppm.

Une fois l'activateur déposé, celui-ci est évaporé lentement toujours avec un courant de 0.7 A. le filament est ensuite chauffé au rouge pendant 1 seconde afin de favoriser la formation d'un verre, puis refroidi.

### Méthode de chauffage du filament

Les filaments sont placés sur un barillet à 21 positions dans la source du spectromètre de masse. Celle-ci est ensuite mise sous vide jusqu'à obtenir une pression de  $5.10^{-8}$  mbar. Les filaments sont tout d'abord chauffés à une vitesse de 150 mA par minutes jusqu'à atteindre 1500 mA. Ils se trouvent ainsi chauffés à une température allant de  $1050^{\circ}\text{C}$  à  $1100^{\circ}\text{C}$  (mesure au pyromètre optique digital), et fournissent un signal de 20 et 200 mV. Ils sont ensuite laissés à cette température durant 1 heure, afin de dégazer d'éventuelles impuretés résiduelles qui pourraient par la suite venir perturber la stabilité du signal en chrome. Le chauffage est ensuite repris à 50 mA par minute jusqu'à atteindre entre 1800 mA et 2000 mA. La température du filament est alors d'environ  $1300^{\circ}\text{C}$ . Il est nécessaire d'atteindre un signal d'au moins 5 V sur l'isotope majoritaire  $^{52}\text{Cr}$  afin que les isotopes les moins abondants ( $^{50}\text{Cr}$  : 4.34% et  $^{54}\text{Cr}$  : 2.36%) atteignent également un signal permettant une mesure d'une précision suffisante. Un dépôt d'échantillon de 2  $\mu\text{g}$  fournit en moyenne un signal de 10 V sur la masse  $^{52}\text{Cr}$ , sur une durée d'au moins 10 heures.

Au début de la mise en place de la méthode, un chauffage automatique était utilisé place au cours de la mesure afin d'obtenir une meilleure stabilité du signal. Cependant, il s'est avéré rapidement que ce chauffage automatique générerait des phénomènes de fractionnement en masse inverse (le rapport  $^{50}\text{Cr}/^{54}\text{Cr}$  augmente au cours du temps lors des épisodes de chauffage, voir [Figure 3.5](#)), ce qui impliquait de rejeter l'analyse [[Andreasen and Sharma \(2009\)](#)]. Le chauffage automatique a donc été abandonné.

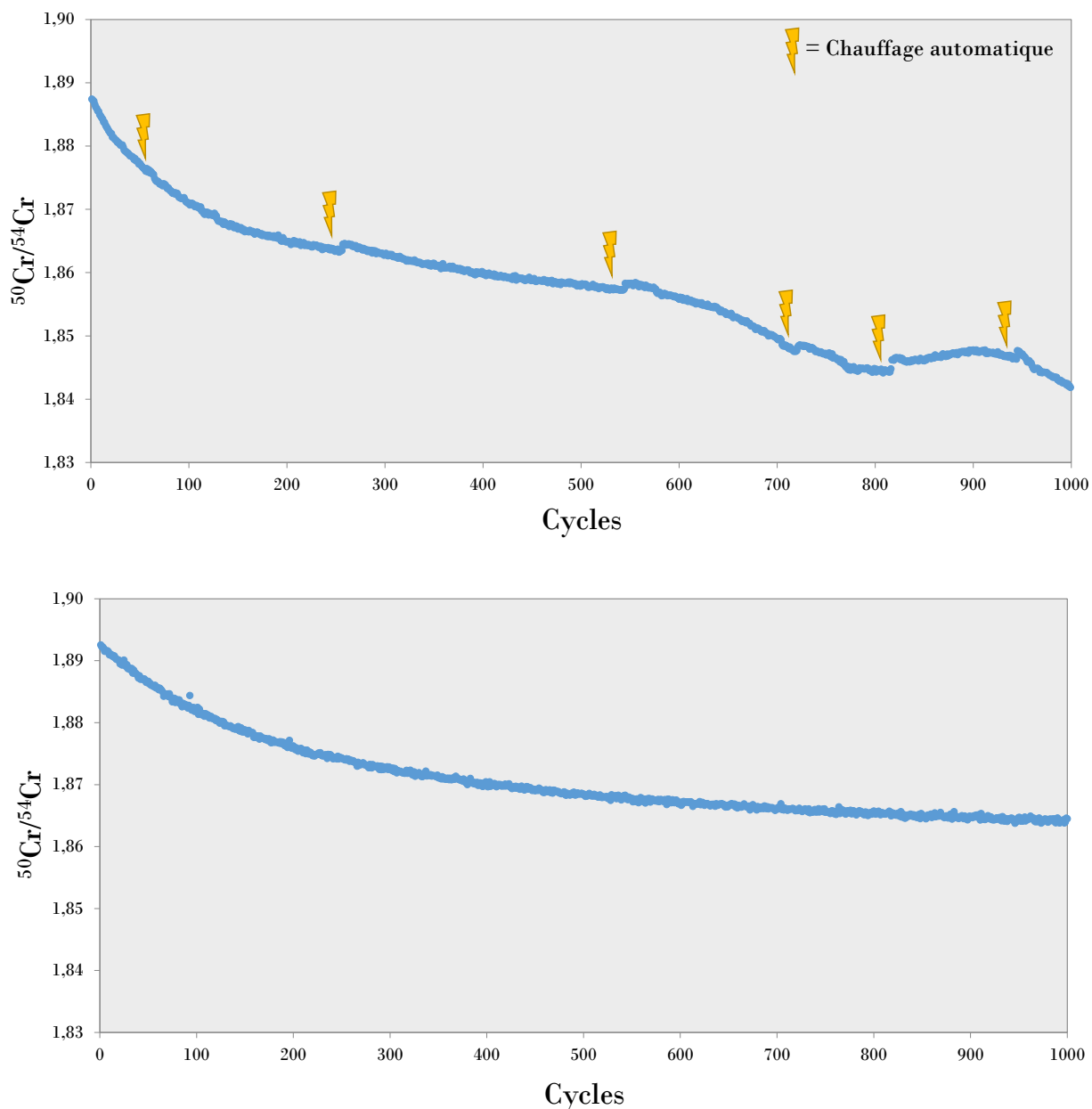


Figure 3.5 | Évolution du rapport "brut" (sans correction)  $^{50}\text{Cr}/^{54}\text{Cr}$  au cours d'une mesure d'un standard de Cr Alpha Aesar, avec et sans chauffage automatique.

### Analyse des isotopes du chrome en multicollecion

Les isotopes du chrome présentent une forte dispersion en masse du fait de leur faible masse ( $\Delta M/M = 8\%$ ) ce qui les rend très sensibles au fractionnement instrumental. Une mesure en multicollecion avec plusieurs valeurs du champ magnétique permet ainsi de contrôler au mieux les sources de dérive [Roth et al. (2014)][Yobregat (2017)]. C'est pourquoi l'analyse est réalisée utilisant quatre valeurs du champ magnétique correspondant à quatre lignes de mesures statiques successives, avec un saut d'une unité de masse environ entre chaque ligne. Ceci permet de mesurer chaque isotope sur plusieurs cages différentes afin de pouvoir par la suite s'affranchir des gains liés à chaque cage.

En effet, même si cette différence de gain est faible sur des cages neuves, cette valeur peut par la suite se dégrader au cours du temps avec leur usure. Il a été établi depuis les années 1990 que cette détérioration peut constituer une source majeure d'imprécision des rapports isotopiques mesurés en mode statique [Makishima and Nakamura (1991)][Thirlwall (1991)]. Afin de ne pas avoir à bouger les cages entre chaque ligne de mesure, pour chaque valeur du champ magnétique les potentiels du quadrupôle de dispersion (situé après l'aimant) sont réajustés. Ceci permet de faire coïncider précisément les faisceaux d'ions avec chaque cage de Faraday. Dans ce cas, ce quadrupôle joue le rôle de zoom optique en modifiant la dispersion des faisceaux par rapport à la cage centrale. La configuration des cages ainsi que les valeurs de zoom optiques associés sont présentés dans le Tableau 3.2 ci-dessous.

Ligne / Cage	L3	L2	L1	C	H1	H2	H3	Focus (V)	Dispersion (V)
1	51	<sup>52</sup> Cr	<sup>53</sup> Cr	<sup>54</sup> Cr	55	56		6.0	-23.4
2	<sup>50</sup> Cr	51	<sup>52</sup> Cr	<sup>53</sup> Cr	<sup>54</sup> Cr	55	56	4.0	-11.3
3	49	<sup>50</sup> Cr	51	<sup>52</sup> Cr	<sup>53</sup> Cr	<sup>54</sup> Cr	55	0.0	0.0
4	48	49	<sup>50</sup> Cr	51	<sup>52</sup> Cr	<sup>53</sup> Cr	<sup>54</sup> Cr	-3.0	11.2

Tableau 3.2 | Configuration des cages et valeurs des zooms optiques utilisés pour la mesure des rapports isotopiques du chrome.

La succession des lignes est établie de telle sorte que le passage d'une ligne à la suivante implique la mesure sur la même cage d'un isotope plus abondant que sur la ligne précédente. Ainsi, pour le passage de la ligne 1 à la ligne 2 par exemple, le <sup>52</sup>Cr (83.79%) est mesuré à la suite du <sup>53</sup>Cr (9.50%) sur la cage centrale, et le <sup>53</sup>Cr est mesuré à la suite du <sup>54</sup>Cr (2.36%) sur la cage H1. Ceci permet de minimiser les effets d'un signal résiduel provenant de la ligne précédente.

La présence des éléments pouvant causer des interférences isobariques sur les masses du chrome est également surveillée au cours de l'acquisition :

- <sup>50</sup>Ti et <sup>50</sup>V pouvant interférer sur <sup>50</sup>Cr,
- <sup>54</sup>Fe pouvant interférer sur <sup>54</sup>Cr.

Le signal associé à ces interférences est mesuré sur des masses différentes de celles des isotopes du chrome : <sup>51</sup>V, <sup>48</sup>Ti et <sup>56</sup>Fe. De plus, étant donné la faible présence de ces éléments du fait de leur élimination lors de la chimie de purification, il est nécessaire de mesurer leur signal sur des cages ne risquant pas de comporter de signal résiduel associé à la mesure d'un isotope abondant du chrome à la ligne précédente. Le <sup>51</sup>V est donc mesuré sur la ligne 1, le <sup>48</sup>Ti sur la ligne 4 et le <sup>56</sup>Fe sur la ligne 1. Les calculs de correction des interférences isobares sont détaillés dans la suite de ce chapitre.

Chaque analyse comprend entre 800 et 1400 cycles de mesure, avec un temps d'intégration de 8.4 secondes et un espacement de 2 secondes entre chaque ligne de mesure. Le temps d'espacement correspond au temps nécessaire aux amplificateurs pour se décharger afin de revenir à leur ligne de

base. Au début de la mise en place de la méthode, l'espacement entre chaque ligne de mesure était de 8 secondes. Cependant, ce large temps de latence entre deux lignes s'est révélé être une source d'imprécision sur nos mesures, laissant le temps au signal de dériver de façon non-négligeable entre deux lignes et augmentant ainsi la reproductibilité interne et externe des rapports isotopiques. L'observation de la réponse des amplificateurs après l'application d'un signal de 30V coupé brutalement a montré un retour à la ligne de base de moins de 2 secondes. Le temps d'espacement entre les lignes a ainsi été diminué à 2 secondes avec de réduire cette source d'imprécision (figure 3.6).

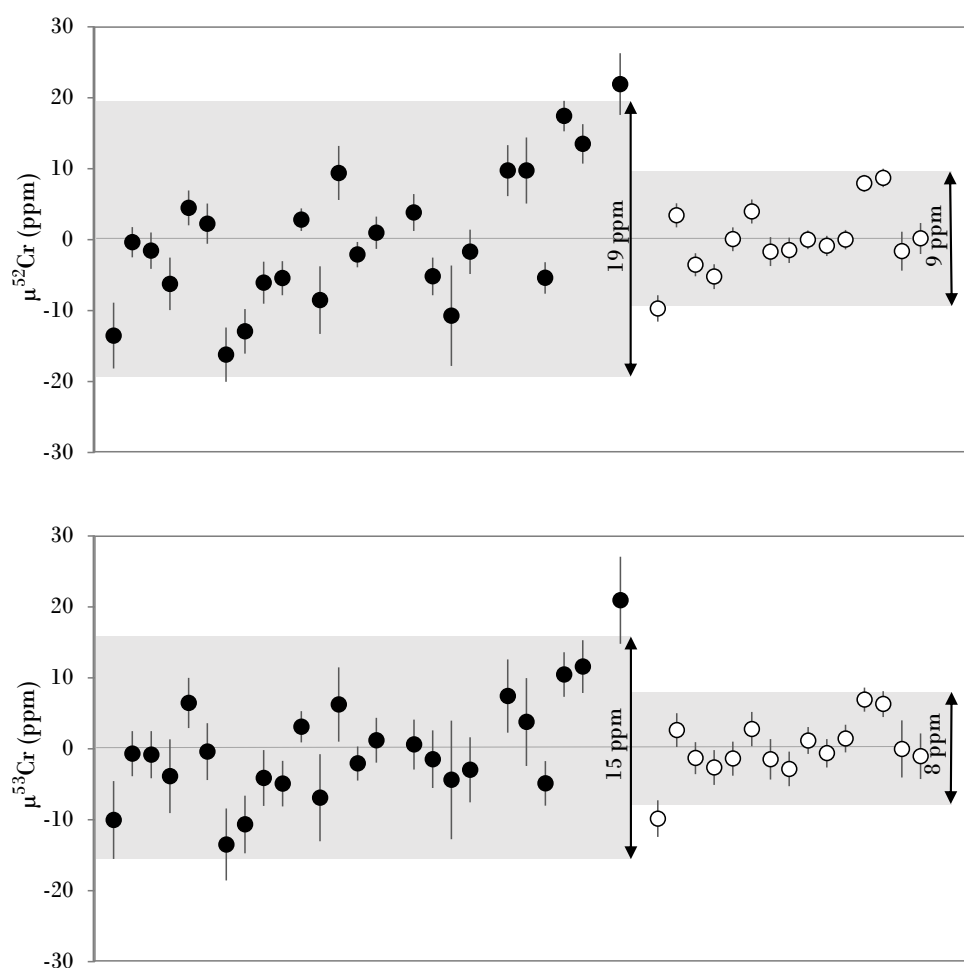


Figure 3.6 | Écart à la moyenne des rapports multistatistiques  $^{52}\text{Cr}/^{54}\text{Cr}$  et  $^{53}\text{Cr}/^{54}\text{Cr}$  du standard Alpha Aesar au cours du temps. Les marqueurs pleins correspondent aux données acquises avec un temps d'espacement de 8 secondes entre les lignes, les marqueurs vides aux données acquises après réduction du temps à 2 secondes. La zone grise correspond à la reproductibilité externe avant et après ajustement du temps d'espacement

Les cycles sont regroupés en blocs de 16 cycles. Le bruit de fond (baseline) est mesuré entre chaque bloc. Le centrage du pic ainsi que l'optimisation des paramètres de focalisation sont contrôlés tous les 4 blocs. Le gain des amplificateurs est recalibré avant chaque analyse. Ceux-ci sont tous équipés d'une résistance de  $10^{11} \Omega$ . A chaque bloc, les amplificateurs sont permutés par une rotation afin d'être associés à la cage adjacente. Ainsi, après 9 blocs chaque amplificateur a été associé à chaque

cage de Faraday. Ceci permet de moyenner le gain des 9 amplificateurs, et ainsi chaque cage voit le même amplificateur virtuel moyen [Wieser and Schwieters (2005)].

### Choix des rapports isotopiques de normalisation

Un fractionnement en masse instrumental se produit invariablement au cours de l'analyse de l'élément : en effet l'évaporation va favoriser les isotopes les plus légers et donc les rapports mesurés seront tout d'abord enrichis en isotope léger. La composition isotopique évolue par effet de bilan de masse vers un enrichissement en isotopes lourds au cours de la mesure, causant une dérive pouvant aller du pourcent au pourmille selon la masse de l'ion, la composition du dépôt, la nature des ions et la géométrie du filament [Birck (2001)].

Cette dérive peut être corrigée pour les éléments présentant au moins trois isotopes stables, non radiogéniques (ce qui est le cas pour le chrome) par le choix d'un rapport isotopique de normalisation interne. Cela consiste à corriger du fractionnement en masse en utilisant une valeur tabulée d'un rapport isotopique donné. Cette correction vient également effacer toute trace de fractionnement dépendant de la masse naturel présent au sein de l'échantillon. Cependant, ceci n'est pas une contrainte pour notre étude car nous nous intéressons uniquement au fractionnement indépendants de la masse.

Les études de fractionnements indépendants de la masse du chrome appartiennent majoritairement au domaine de la cosmochimie [Birck and Allègre (1985)][Wadhwa et al. (1997)][Nyquist et al. (2001)][Shukolyukov and Lugmair (2004)][Shukolyukov and Lugmair (2006)][Trinquier et al. (2007)][Trinquier et al. (2008a)] [Göpel et al. (2015)][Mougel et al. (2018)][Zhu et al. (2021)] . En effet, des anomalies n'obéissant pas à la loi de fractionnement en masse et issues des processus du Système Solaire primitif peuvent être observées sur deux des quatre isotopes du chrome. Le  $^{53}\text{Cr}$  bénéficie d'une contribution par la décroissance radioactive de nucléide de courte période  $^{53}\text{Mn}$ , faisant du système  $^{53}\text{Cr} - ^{53}\text{Mn}$  un radiochronomètre d'importance dans la reconstitution des événements du système solaire primitif [Lugmair and Shukolyukov (1998)] [Trinquier et al. (2008a)]. L'isotope du chrome le plus riche en neutrons ( $^{54}\text{Cr}$ ) présente quant à lui une anomalie nucléosynthétique, témoignant de l'hétérogénéité des sources stellaires [Trinquier (2005)][Trinquier et al. (2007)]. Ainsi, tout naturellement, le choix des isotopes utilisés pour le rapport de normalisation se porte sur les deux isotopes ne présentant pas d'anomalies : le  $^{50}\text{Cr}$  et le  $^{52}\text{Cr}$ . Ce même rapport de normalisation  $^{50}\text{Cr}/^{52}\text{Cr}$  sera donc utilisé dans notre étude afin de pouvoir comparer les valeurs des standards secondaires mesurés aux valeurs de la littérature et de pouvoir ainsi valider notre méthode (partie C.).

Cependant, comme détaillé dans le deuxième chapitre de cette thèse, les fractionnements indépendants de la masse causés par des processus physico-chimiques actuels pouvant intervenir dans



des échantillons terrestres sont attendus sur les isotopes  $^{52}\text{Cr}$  (phénomène de décalage en champ nucléaire) et  $^{53}\text{Cr}$  (phénomène de décalage en champ nucléaire et phénomène d'isotope magnétique). Afin de pouvoir observer au mieux ces phénomènes, une deuxième méthode de normalisation a été choisie, utilisant les isotopes non-impactés par ces phénomènes de fractionnement : le  $^{50}\text{Cr}$  et le  $^{54}\text{Cr}$ .

### Correction des biais de mesure et établissement des rapports isotopiques

#### Correction des interférences sur les masses 50 et 54

La première étape de correction des biais consiste à s'affranchir des potentielles interférences isobares causées par le  $^{50}\text{Ti}$ ,  $^{50}\text{V}$  et le  $^{54}\text{Fe}$ . Celles-ci peuvent être corrigées en soustrayant le signal de chacun de éléments, mesurés sur des masses qui ne correspondent pas à celles du chrome, au signal de l'isotope du chrome impacté par l'interférence.

$$^{50}\text{Cr}_{corr} = ^{50}\text{Cr}_{mes} - ^{51}\text{V}_{mes} \times \frac{^{50}\text{V}}{^{51}\text{V}} - ^{48}\text{Ti}_{mes} \times \frac{^{50}\text{Ti}}{^{48}\text{Ti}} \quad (3.3)$$

$$^{54}\text{Cr}_{corr} = ^{54}\text{Cr}_{mes} - ^{56}\text{Fe}_{mes} \times \frac{^{54}\text{Fe}}{^{56}\text{Fe}} \quad (3.4)$$

Où *corr* indique le signal corrigé des interférences et *mes* indique le signal mesuré. Les rapports normaux sont fixés à 0.00250325 pour  $^{50}\text{V}/^{51}\text{V}$  [Böhlke et al. (2005)], 0.07033369 pour  $^{48}\text{Ti}/^{50}\text{Ti}$  [Shima and Torigoye (1993)] et 0.06370294 pour  $^{54}\text{Fe}/^{56}\text{Fe}$  [Taylor et al. (1992)]. On suppose ainsi que les rapports isotopiques des éléments interférents est « naturel », et ceci ne prend donc pas en compte le fractionnement en masse causé par l'évaporation de l'élément au cours de la mesure, qui peut être source d'imprécision si la correction est importante. Dans notre cas, les rapport  $^{51}\text{V}/^{52}\text{Cr}$ ,  $^{48}\text{Ti}/^{52}\text{Cr}$  et  $^{56}\text{Fe}/^{52}\text{Cr}$  n'excèdent jamais  $10 \cdot 10^{-6}$  ce qui implique qu'une incertitude sur le rapport normal de quelques pourcents ne causera pas de déviation significative ( $< 1$  ppm) dans les rapports corrigés.

À partir de cette étape du traitement des données, les calculs dépendent du rapport isotopique de normalisation sélectionné. Nous présenterons donc pour chaque étape de traitement des données les calculs effectués pour obtenir les rapports isotopiques avec une normalisation par le rapport  $^{50}\text{Cr}/^{52}\text{Cr}$  puis ceux effectués pour obtenir les rapports isotopiques avec une normalisation par le rapport  $^{50}\text{Cr}/^{54}\text{Cr}$ .

#### Correction du fractionnement en masse instrumental

D'après Lugmair and Shukolyukov (1998), la loi permettant de corriger au mieux le fractionne-

ment instrumental induit par la mesure au TIMS est la loi exponentielle, qui s'apparente à l'expression de la distillation de Rayleigh. Nous pouvons ainsi, pour chacune des 4 lignes de mesure, calculer le rapport isotopique en mode statique en utilisant cette loi exponentielle.

#### Normalisation au rapport $^{50}\text{Cr}/^{52}\text{Cr}$

La loi exponentielle permet de corriger le rapport  $^i\text{Cr}/^{52}\text{Cr}$  selon l'équation suivante :

$$\left(\frac{^i\text{Cr}}{^{52}\text{Cr}}\right)_{corr} = \left(\frac{^i\text{Cr}}{^{52}\text{Cr}}\right)_{mes} \times \left(\frac{M_i}{M_{52}}\right)^{f_1} \quad (3.5)$$

La notation *corr* correspond au rapport corrigé, *mes* correspond au rapport mesuré. Le coefficient de fractionnement instrumental  $f_1$  est calculé en utilisant le rapport de référence  $^{50}\text{Cr}/^{52}\text{Cr}=0.05185853$  [Shields et al. (1966)] considéré constant dans tous nos échantillons.  $M_i$  désigne la masse atomique de l'isotope considéré. En appliquant cette même loi exponentielle au rapport de normalisation, nous pouvons ainsi calculer la valeur du coefficient de fractionnement  $f_1$  :

$$\left(\frac{^{50}\text{Cr}}{^{52}\text{Cr}}\right)_{vrai} = \left(\frac{^{50}\text{Cr}}{^{52}\text{Cr}}\right)_{mes} \times \left(\frac{M_i}{M_{52}}\right)^{f_1} \Leftrightarrow f_1 = \frac{\ln\left(\left(\frac{^{50}\text{Cr}}{^{52}\text{Cr}}\right)_{vrai} / \left(\frac{^{50}\text{Cr}}{^{52}\text{Cr}}\right)_{mes}\right)}{\ln\left(\frac{M_{50}}{M_{52}}\right)} \quad (3.6)$$

Ce rapport corrigé correspond ainsi au rapport **statique** évalué pour chaque ligne de mesure. Il est ensuite possible d'obtenir le rapport dit en **multistatique** en prenant la moyenne arithmétique des rapports calculés sur les lignes 2, 3 et 4 (la ligne 1 ne permettant pas de mesurer le faisceau associé au  $^{50}\text{Cr}$ , il n'est pas possible de mesurer un rapport isotopique sur celle-ci) :

$$\begin{aligned} \left(\frac{^{53}\text{Cr}}{^{52}\text{Cr}}\right)_{mstat} = \frac{1}{3} \left[ \left(\frac{^{53}\text{Cr}}{^{52}\text{Cr}}\right)_{l2} \times \left(\frac{M_{53}}{M_{52}}\right)^{\frac{\ln\left(\left(\frac{^{50}\text{Cr}}{^{52}\text{Cr}}\right)_{vrai} / \left(\frac{^{50}\text{Cr}}{^{52}\text{Cr}}\right)_{l2}\right)}{\ln\left(\frac{M_{50}}{M_{52}}\right)}} + \right. \\ \left. \left(\frac{^{53}\text{Cr}}{^{52}\text{Cr}}\right)_{l3} \times \left(\frac{M_{53}}{M_{52}}\right)^{\frac{\ln\left(\left(\frac{^{50}\text{Cr}}{^{52}\text{Cr}}\right)_{vrai} / \left(\frac{^{50}\text{Cr}}{^{52}\text{Cr}}\right)_{l3}\right)}{\ln\left(\frac{M_{50}}{M_{52}}\right)}} + \right. \\ \left. \left(\frac{^{53}\text{Cr}}{^{52}\text{Cr}}\right)_{l4} \times \left(\frac{M_{53}}{M_{52}}\right)^{\frac{\ln\left(\left(\frac{^{50}\text{Cr}}{^{52}\text{Cr}}\right)_{vrai} / \left(\frac{^{50}\text{Cr}}{^{52}\text{Cr}}\right)_{l4}\right)}{\ln\left(\frac{M_{50}}{M_{52}}\right)}} \right] \quad (3.7) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \left(\frac{^{54}\text{Cr}}{^{52}\text{Cr}}\right)_{mstat} &= \frac{1}{3} \left[ \left(\frac{^{54}\text{Cr}}{^{52}\text{Cr}}\right)_{l2} \times \left(\frac{M_{54}}{M_{52}}\right)^{\frac{\ln\left(\left(\frac{^{50}\text{Cr}}{^{52}\text{Cr}}\right)_{vrai} / \left(\frac{^{50}\text{Cr}}{^{52}\text{Cr}}\right)_{l2}\right)}{\ln\left(\frac{M_{50}}{M_{52}}\right)}} + \right. \\
 &\quad \left. \left(\frac{^{54}\text{Cr}}{^{52}\text{Cr}}\right)_{l3} \times \left(\frac{M_{54}}{M_{52}}\right)^{\frac{\ln\left(\left(\frac{^{50}\text{Cr}}{^{52}\text{Cr}}\right)_{vrai} / \left(\frac{^{50}\text{Cr}}{^{52}\text{Cr}}\right)_{l3}\right)}{\ln\left(\frac{M_{50}}{M_{52}}\right)}} + \right. \\
 &\quad \left. \left(\frac{^{54}\text{Cr}}{^{52}\text{Cr}}\right)_{l4} \times \left(\frac{M_{54}}{M_{52}}\right)^{\frac{\ln\left(\left(\frac{^{50}\text{Cr}}{^{52}\text{Cr}}\right)_{vrai} / \left(\frac{^{50}\text{Cr}}{^{52}\text{Cr}}\right)_{l4}\right)}{\ln\left(\frac{M_{50}}{M_{52}}\right)}} \right] \quad (3.8)
 \end{aligned}$$

La correction du fractionnement instrumental permet de corriger de tout fractionnement dépendant de la masse naturel (antérieur à la mesure) ou instrumental (durant la mesure) subi par l'échantillon, afin de ne conserver que la signature isotopique indépendante de la masse.

La composition isotopique corrigée du fractionnement dépendant de la masse est exprimée avec la notation  $\mu$  :

$$\mu^i \text{Cr} = \left[ \frac{(^i\text{Cr}/^{52}\text{Cr})_{\acute{e}cht}}{(^i\text{Cr}/^{52}\text{Cr})_{standard}} - 1 \right] \times 10^6 \quad (3.9)$$

avec  $i = 53$  ou  $54$ . Cette notation permet la comparaison d'un rapport isotopique mesuré à la valeur d'un standard de référence, exprimée en partie par millions (ppm).

#### Normalisation au rapport $^{50}\text{Cr}/^{54}\text{Cr}$

La loi exponentielle permet de corriger le rapport  $^i\text{Cr}/^{54}\text{Cr}$  selon l'équation suivante :

$$\left(\frac{^i\text{Cr}}{^{54}\text{Cr}}\right)_{corr} = \left(\frac{^i\text{Cr}}{^{54}\text{Cr}}\right)_{mes} \times \left(\frac{M_i}{M_{54}}\right)^{f_2} \quad (3.10)$$

Le coefficient de fractionnement instrumental est calculé en utilisant le rapport de référence  $^{50}\text{Cr}/^{54}\text{Cr}=1.83752696$  [Shields et al. (1966)] considéré constant dans tous nos échantillons. La valeur du coefficient de fractionnement vaut ainsi :

$$\left(\frac{^{50}\text{Cr}}{^{54}\text{Cr}}\right)_{vrai} = \left(\frac{^{50}\text{Cr}}{^{54}\text{Cr}}\right)_{mes} \times \left(\frac{M_i}{M_{54}}\right)^{f_2} \Leftrightarrow f_2 = \frac{\ln\left(\left(\frac{^{50}\text{Cr}}{^{54}\text{Cr}}\right)_{vrai} / \left(\frac{^{50}\text{Cr}}{^{54}\text{Cr}}\right)_{mes}\right)}{\ln\left(\frac{M_{50}}{M_{54}}\right)} \quad (3.11)$$

Ce rapport corrigé correspond ainsi au rapport **statique** évalué pour chaque ligne de mesure.

Nous pouvons également calculer les rapports en **multistatique** suivant les équations ci-après :

$$\begin{aligned} \left(\frac{{}^{52}\text{Cr}}{{}^{54}\text{Cr}}\right)_{mstat} &= \frac{1}{3} \left[ \left(\frac{{}^{52}\text{Cr}}{{}^{54}\text{Cr}}\right)_{l2} \times \left(\frac{M_{52}}{M_{54}}\right) \frac{\ln\left(\left(\frac{{}^{50}\text{Cr}}{{}^{54}\text{Cr}}\right)_{vrai} / \left(\frac{{}^{50}\text{Cr}}{{}^{54}\text{Cr}}\right)_{l2}\right)}{\ln\left(\frac{M_{50}}{M_{54}}\right)} + \right. \\ &\quad \left(\frac{{}^{52}\text{Cr}}{{}^{54}\text{Cr}}\right)_{l3} \times \left(\frac{M_{52}}{M_{54}}\right) \frac{\ln\left(\left(\frac{{}^{50}\text{Cr}}{{}^{54}\text{Cr}}\right)_{vrai} / \left(\frac{{}^{50}\text{Cr}}{{}^{54}\text{Cr}}\right)_{l3}\right)}{\ln\left(\frac{M_{50}}{M_{54}}\right)} + \\ &\quad \left. \left(\frac{{}^{52}\text{Cr}}{{}^{54}\text{Cr}}\right)_{l4} \times \left(\frac{M_{52}}{M_{54}}\right) \frac{\ln\left(\left(\frac{{}^{50}\text{Cr}}{{}^{54}\text{Cr}}\right)_{vrai} / \left(\frac{{}^{50}\text{Cr}}{{}^{54}\text{Cr}}\right)_{l4}\right)}{\ln\left(\frac{M_{50}}{M_{54}}\right)} \right] \end{aligned} \quad (3.12)$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{{}^{53}\text{Cr}}{{}^{54}\text{Cr}}\right)_{mstat} &= \frac{1}{3} \left[ \left(\frac{{}^{53}\text{Cr}}{{}^{54}\text{Cr}}\right)_{l2} \times \left(\frac{M_{53}}{M_{54}}\right) \frac{\ln\left(\left(\frac{{}^{50}\text{Cr}}{{}^{54}\text{Cr}}\right)_{vrai} / \left(\frac{{}^{50}\text{Cr}}{{}^{54}\text{Cr}}\right)_{l2}\right)}{\ln\left(\frac{M_{50}}{M_{54}}\right)} + \right. \\ &\quad \left(\frac{{}^{53}\text{Cr}}{{}^{54}\text{Cr}}\right)_{l3} \times \left(\frac{M_{53}}{M_{54}}\right) \frac{\ln\left(\left(\frac{{}^{50}\text{Cr}}{{}^{54}\text{Cr}}\right)_{vrai} / \left(\frac{{}^{50}\text{Cr}}{{}^{54}\text{Cr}}\right)_{l3}\right)}{\ln\left(\frac{M_{50}}{M_{54}}\right)} + \\ &\quad \left. \left(\frac{{}^{53}\text{Cr}}{{}^{54}\text{Cr}}\right)_{l4} \times \left(\frac{M_{53}}{M_{54}}\right) \frac{\ln\left(\left(\frac{{}^{50}\text{Cr}}{{}^{54}\text{Cr}}\right)_{vrai} / \left(\frac{{}^{50}\text{Cr}}{{}^{54}\text{Cr}}\right)_{l4}\right)}{\ln\left(\frac{M_{50}}{M_{54}}\right)} \right] \end{aligned} \quad (3.13)$$

De même que pour les rapports normalisés avec  ${}^{50}\text{Cr}/{}^{52}\text{Cr}$ , la composition isotopique de l'échantillon corrigée des fractionnements dépendants de la masse est exprimée en utilisant la notation  $\mu$  :

$$\mu^i \text{Cr} = \left[ \frac{({}^i\text{Cr}/{}^{54}\text{Cr})_{\text{écht}}}{({}^i\text{Cr}/{}^{54}\text{Cr})_{\text{standard}}} - 1 \right] \times 10^6 \quad (3.14)$$

avec  $i = 52$  ou  $53$ . Cette notation permet la comparaison d'un rapport isotopique mesuré à la valeur d'un standard de référence, exprimée en partie par millions (ppm).

### Méthode multidynamique : minimisation de l'influence des gains des collecteurs

Il est possible de minimiser le gain des collecteurs en combinant les rapports isotopiques mesurés sur plusieurs lignes, c'est ce qu'on appelle la mesure en multi-collection dynamique. Cette méthode a été utilisée pour le calcul des rapports isotopiques de plusieurs éléments tels que le Nd [Thirlwall (1991)][Roth et al. (2014)][Fukai et al. (2017)] [Garçon et al. (2018)], le Sr [Thirlwall (1991)][Hans et al. (2013)] [Yobregat (2017)] ou encore le Ba [Yobregat (2017)]. Nous proposons, pour chaque rapport de normalisation ( $^{50}\text{Cr}/^{52}\text{Cr}$  et  $^{50}\text{Cr}/^{54}\text{Cr}$ ), les calculs de rapports isotopiques dynamiques suivants.

#### Normalisation au rapport $^{50}\text{Cr}/^{52}\text{Cr}$

Le rapport  $^{53}\text{Cr}/^{52}\text{Cr}$  dynamique a été calculé en combinant le rapport  $^{53}\text{Cr}/^{52}\text{Cr}$  mesuré sur la ligne 1 ( $(^{53}\text{Cr}/^{52}\text{Cr})_{l1}$ ), le rapport  $^{53}\text{Cr}/^{52}\text{Cr}$  mesuré sur la ligne 2 ( $(^{53}\text{Cr}/^{52}\text{Cr})_{l2}$ ) et le rapport  $^{50}\text{Cr}/^{52}\text{Cr}$  mesuré sur la ligne 3 ( $(^{50}\text{Cr}/^{52}\text{Cr})_{l3}$ ) afin d'annuler le gain associé au collecteur L1 et de minimiser le facteur de gain associé aux collecteurs L2 et C.

Nous obtenons ainsi :

$$\left(\frac{^{53}\text{Cr}}{^{52}\text{Cr}}\right)_{dyn} = \left(\frac{^{53}\text{Cr}}{^{52}\text{Cr}}\right)_{l1}^{1/2} \times \left(\frac{^{53}\text{Cr}}{^{52}\text{Cr}}\right)_{l2}^{1/2} \times \left(\frac{M_{53}}{M_{52}}\right)^{f_1} \quad (3.15)$$

avec

$$f_1 = \frac{\ln\left(\left(\frac{^{50}\text{Cr}}{^{52}\text{Cr}}\right)_{vrai} / \left(\frac{^{50}\text{Cr}}{^{52}\text{Cr}}\right)_{l3}\right)}{\ln\left(\frac{M_{50}}{M_{52}}\right)} \quad (3.16)$$

Comme la mesure de l'intensité du faisceau d'ion dépend du gain des collecteurs, nous pouvons écrire :

$$\left(\frac{^{53}\text{Cr}}{^{52}\text{Cr}}\right)_{l1} = \frac{I^{53}\text{Cr}_{l1}}{I^{52}\text{Cr}_{l1}} = \frac{I^{53}\text{Cr}_1 \times G_{L1}}{I^{52}\text{Cr}_1 \times G_{L2}} \quad (3.17)$$

$$\left(\frac{^{53}\text{Cr}}{^{52}\text{Cr}}\right)_{l2} = \frac{I^{53}\text{Cr}_{l2}}{I^{52}\text{Cr}_{l2}} = \frac{I^{53}\text{Cr}_2 \times G_C}{I^{52}\text{Cr}_2 \times G_{L1}} \quad (3.18)$$

$$\left(\frac{^{50}\text{Cr}}{^{52}\text{Cr}}\right)_{l3} = \frac{I^{50}\text{Cr}_{l3}}{I^{52}\text{Cr}_{l3}} = \frac{I^{50}\text{Cr}_3 \times G_{L2}}{I^{52}\text{Cr}_3 \times G_C} \quad (3.19)$$

Où  $I^{53}Cr_1$ ,  $I^{53}Cr_2$ ,  $I^{52}Cr_1$ ,  $I^{52}Cr_2$ ,  $I^{52}Cr_3$  et  $I^{50}Cr_3$  sont les intensités « réelles » des différents faisceaux des isotopes du chrome sur les lignes 1, 2 et 3.  $G_{L1}$ ,  $G_{L2}$  et  $G_C$  correspondent aux gains des collecteurs L1, L2 et C.

Nous pouvons alors ré-écrire l'équation (3.18) en utilisant ces notations :

$$\left(\frac{{}^{53}Cr}{{}^{52}Cr}\right)_{dyn} = \left(\frac{I^{53}Cr_1}{I^{52}Cr_1}\right)^{1/2} \times \left(\frac{G_{L1}}{G_{L2}}\right)^{1/2} \times \left(\frac{I^{53}Cr_2}{I^{52}Cr_2}\right)^{1/2} \times \left(\frac{G_C}{G_{L1}}\right)^{1/2} \times \exp\left[\frac{\ln\left[\frac{\left(\frac{{}^{50}Cr}{{}^{52}Cr}\right)_{vrai}}{\left(\frac{I^{50}Cr_3}{I^{52}Cr_3}\right) \times \left(\frac{G_{L2}}{G_C}\right)}\right]}{\ln\left(\frac{M_{50}}{M_{52}}\right)} \times \ln\left(\frac{M_{53}}{M_{52}}\right)\right] \quad (3.20)$$

$$\Leftrightarrow \left(\frac{{}^{53}Cr}{{}^{52}Cr}\right)_{dyn} = \left(\frac{I^{53}Cr_1}{I^{52}Cr_1}\right)^{1/2} \times \left(\frac{G_{L1}}{G_{L2}}\right)^{1/2} \times \left(\frac{I^{53}Cr_2}{I^{52}Cr_2}\right)^{1/2} \times \left(\frac{G_C}{G_{L1}}\right)^{1/2} \times \left[\frac{\left(\frac{{}^{50}Cr}{{}^{52}Cr}\right)_{vrai}}{\left(\frac{I^{50}Cr_3}{I^{52}Cr_3}\right) \times \left(\frac{G_{L2}}{G_C}\right)}\right]^{\Omega} \quad (3.21)$$

avec

$$\Omega = \frac{\ln\left(\frac{M_{53}}{M_{52}}\right)}{\ln\left(\frac{M_{50}}{M_{52}}\right)} \quad (3.22)$$

d'où

$$\left(\frac{{}^{53}Cr}{{}^{52}Cr}\right)_{dyn} = \left[\frac{I^{53}Cr_1}{I^{52}Cr_1} \times \frac{I^{53}Cr_2}{I^{52}Cr_2}\right]^{1/2} \times \left(\frac{I^{50}Cr_3}{I^{52}Cr_3}\right)^{-\Omega} \times \left(\frac{{}^{50}Cr}{{}^{52}Cr}\right)_{vrai}^{\Omega} \times \left(\frac{G_C}{G_{L2}}\right)^{\frac{1+2\Omega}{2}} \quad (3.23)$$

En prenant  $M_{50} = 49.9460545$ ,  $M_{52} = 51.9405131$  et  $M_{53} = 52.9406527$  [Shields et al. (1966)],  $\Omega$  vaut -0.4871959. Ainsi, l'exposant des rapports des gains des collecteurs est proche de 0 (ici  $(1+2\Omega)/2=0.0128051$ ) réduisant drastiquement la contribution d'une éventuelle différence des gains due à l'usure des cages de Faraday. En effet, si les gains diffèrent entre eux de 10 ppm, la déviation induite par le facteur de gains sera ainsi de 0.12 ppm ce qui est négligeable par rapport à l'incertitude de nos mesures.

Le rapport  ${}^{54}Cr/{}^{52}Cr$  dynamique a été calculé en combinant le rapport  ${}^{54}Cr/{}^{52}Cr$  mesuré sur la

ligne 1 ( $^{54}\text{Cr}/^{52}\text{Cr}_{l1}$ ) et le rapport  $^{50}\text{Cr}/^{52}\text{Cr}$  mesuré sur la ligne 3 ( $^{50}\text{Cr}/^{52}\text{Cr}_{l3}$ ) afin de minimiser le facteur de gain associé aux collecteurs L2 et C.

Nous obtenons ainsi :

$$\left(\frac{^{54}\text{Cr}}{^{52}\text{Cr}}\right)_{dyn} = \left(\frac{^{54}\text{Cr}}{^{52}\text{Cr}}\right)_{l1} \times \left(\frac{M_{54}}{M_{52}}\right)^{f_1} \quad (3.24)$$

De même que pour le rapport précédent, nous pouvons écrire :

$$\left(\frac{^{54}\text{Cr}}{^{52}\text{Cr}}\right)_{l1} = \frac{I^{54}\text{Cr}_{l1}}{I^{52}\text{Cr}_{l1}} = \frac{I^{54}\text{Cr}_1 \times G_C}{I^{52}\text{Cr}_1 \times G_{L2}} \quad (3.25)$$

$$\left(\frac{^{50}\text{Cr}}{^{52}\text{Cr}}\right)_{l3} = \frac{I^{50}\text{Cr}_{l3}}{I^{52}\text{Cr}_{l3}} = \frac{I^{50}\text{Cr}_3 \times G_{L2}}{I^{52}\text{Cr}_3 \times G_C} \quad (3.26)$$

Où  $I^{54}\text{Cr}_1$ ,  $I^{52}\text{Cr}_1$ ,  $I^{52}\text{Cr}_3$  et  $I^{50}\text{Cr}_3$  sont les intensités « réelles » des différents faisceaux des isotopes du chrome sur les lignes 1 et 3.  $G_{L2}$  et  $G_C$  correspondent aux gains des collecteurs L2 et C. Nous pouvons alors réécrire l'équation (3.27) en utilisant ces notations, puis la réarranger pour obtenir :

$$\left(\frac{^{54}\text{Cr}}{^{52}\text{Cr}}\right)_{dyn} = \left(\frac{I^{54}\text{Cr}_1}{I^{52}\text{Cr}_1}\right) \times \left(\frac{G_C}{G_{L2}}\right) \times \left[\frac{\left(\frac{^{50}\text{Cr}}{^{52}\text{Cr}}\right)_{vrai}}{\left(\frac{I^{50}\text{Cr}_3}{I^{52}\text{Cr}_3}\right) \times \left(\frac{G_{L2}}{G_C}\right)}\right]^{\beta} \quad (3.27)$$

avec

$$\beta = \frac{\ln\left(\frac{M_{54}}{M_{52}}\right)}{\ln\left(\frac{M_{50}}{M_{52}}\right)} \quad (3.28)$$

d'où

$$\left(\frac{^{54}\text{Cr}}{^{52}\text{Cr}}\right)_{dyn} = \frac{I^{54}\text{Cr}_1}{I^{52}\text{Cr}_1} \times \left(\frac{I^{50}\text{Cr}_3}{I^{52}\text{Cr}_3}\right)^{-\beta} \times \left(\frac{^{50}\text{Cr}}{^{52}\text{Cr}}\right)_{vrai}^{\beta} \times \left(\frac{G_C}{G_{L2}}\right)^{\beta+1} \quad (3.29)$$

En prenant  $M_{50} = 49.9460545$ ,  $M_{52} = 51.9405131$  et  $M_{54} = 53.9388815$  [Shields et al. (1966)],  $\beta$  vaut -0.96436889, portant la puissance multipliant le rapport des gains à  $\beta + 1 = 0.0356311$ . Ainsi, si les gains diffèrent entre eux de 10 ppm, la déviation induite par le facteur de gains sera ainsi de 0.35 ppm.

Étant donné la configuration des cages, il est également possible de calculer un rapport  $^{54}\text{Cr}/^{52}\text{Cr}$  dynamique en combinant les lignes 2 et 4. Nous obtenons alors :

$$\left(\frac{{}^{54}\text{Cr}}{{}^{52}\text{Cr}}\right)_{\text{dyn}2} = \frac{I^{54}\text{Cr}_2}{I^{52}\text{Cr}_2} \times \left(\frac{I^{50}\text{Cr}_4}{I^{52}\text{Cr}_4}\right)^{-\beta} \times \left(\frac{{}^{50}\text{Cr}}{{}^{52}\text{Cr}}\right)_{\text{vrai}}^{\beta} \times \left(\frac{G_{L1}}{G_{H1}}\right)^{\beta+1} \quad (3.30)$$

La même méthodologie peut être appliquée pour calculer les rapports isotopiques normalisés au rapport  ${}^{50}\text{Cr}/{}^{54}\text{Cr}$  comme cela l'est présenté ci-dessous.

#### Normalisation au rapport ${}^{50}\text{Cr}/{}^{54}\text{Cr}$

Le rapport  ${}^{52}\text{Cr}/{}^{54}\text{Cr}$  dynamique a été calculé en combinant le rapport  ${}^{52}\text{Cr}/{}^{54}\text{Cr}$  mesuré sur la ligne 1 ( ${}^{52}\text{Cr}/{}^{54}\text{Cr}_{l1}$ ) et le rapport  ${}^{52}\text{Cr}/{}^{50}\text{Cr}$  mesuré sur la ligne 3 ( ${}^{52}\text{Cr}/{}^{50}\text{Cr}_{l3}$ ) afin de minimiser le facteur de gain associé aux cages L2 et C. Les deux rapports mesurés en mode dynamique associés à ce rapport s'écrivent d'une façon légèrement différente : le rapport de normalisation n'était directement mesuré sur aucune des deux lignes impliquées, il est donc nécessaire de l'introduire dans le calcul [Fukai et al. (2017)].

$$\left(\frac{{}^{52}\text{Cr}}{{}^{54}\text{Cr}}\right)_{\text{dyn}} = \left(\frac{{}^{52}\text{Cr}}{{}^{54}\text{Cr}}\right)_{l1} \times \left(\frac{M_{52}}{M_{54}}\right)^{f_3} \quad (3.31)$$

avec

$$f_3 = \frac{\ln\left(\left(\frac{{}^{52}\text{Cr}}{{}^{50}\text{Cr}}\right)_{\text{vrai}} / \left(\frac{{}^{52}\text{Cr}}{{}^{50}\text{Cr}}\right)_{l3}\right)}{\ln\left(\frac{M_{52}}{M_{50}}\right)} = \frac{\ln\left(\left[\left(\frac{{}^{52}\text{Cr}}{{}^{54}\text{Cr}}\right)_{\text{dyn}} \times \left(\frac{{}^{54}\text{Cr}}{{}^{50}\text{Cr}}\right)_{\text{vrai}}\right] / \left(\frac{{}^{52}\text{Cr}}{{}^{50}\text{Cr}}\right)_{l3}\right)}{\ln\left(\frac{M_{52}}{M_{50}}\right)} \quad (3.32)$$

Nous pouvons ensuite introduire les intensités « réelles » ainsi que les gains des collecteurs, puis réarranger l'équation (3.35), ce qui nous permet d'obtenir la première expression du rapport  ${}^{52}\text{Cr}/{}^{54}\text{Cr}$  en dynamique (le calcul du coefficient  $\beta$  est détaillé par l'équation (3.31)) :

$$\left(\frac{{}^{52}\text{Cr}}{{}^{54}\text{Cr}}\right)_{\text{dyn}} = \left(\frac{I^{52}\text{Cr}_1}{I^{54}\text{Cr}_1}\right)^{\frac{1}{1-\beta}} \times \left(\frac{I^{52}\text{Cr}_3}{I^{50}\text{Cr}_3}\right)^{\frac{\beta}{1-\beta}} \times \left(\frac{{}^{54}\text{Cr}}{{}^{50}\text{Cr}}\right)_{\text{vrai}}^{\frac{\beta}{1-\beta}} \times \left(\frac{G_{L2}}{G_C}\right)^{\frac{1+\beta}{1-\beta}} \quad (3.33)$$

La valeur du  $\beta$  est la même que pour le calcul du rapport  ${}^{52}\text{Cr}/{}^{54}\text{Cr}$  en dynamique ( $\beta = -0.96436889$ ), portant la valeur du coefficient multipliant les rapports de gains à  $(1 + \beta)/(1 -$



$\beta$ )=0.01813871. Si les gains diffèrent entre eux de 10 ppm, la déviation induite par le facteur de gains sera ainsi de 0.18 ppm.

De la même manière que pour le rapport  $^{54}\text{Cr}/^{52}\text{Cr}$ , il est également possible de calculer un rapport  $^{52}\text{Cr}/^{54}\text{Cr}$  en dynamique en combinant les lignes 2 et 4. Nous obtenons alors :

$$\left(\frac{^{52}\text{Cr}}{^{54}\text{Cr}}\right)_{dyn2} = \left(\frac{I^{52}\text{Cr}_2}{I^{54}\text{Cr}_2}\right)^{\frac{1}{1-\beta}} \times \left(\frac{I^{52}\text{Cr}_4}{I^{50}\text{Cr}_4}\right)^{\frac{\beta}{1-\beta}} \times \left(\frac{^{54}\text{Cr}}{^{50}\text{Cr}}\right)_{vrai}^{\frac{\beta}{1-\beta}} \times \left(\frac{G_{L1}}{G_{H1}}\right)^{\frac{1+\beta}{1-\beta}} \quad (3.34)$$

Enfin, en combinant les rapports  $^{53}\text{Cr}/^{54}\text{Cr}$  mesurés sur les lignes 1, 2 et 3 ( $^{53}\text{Cr}/^{54}\text{Cr}_{l1, l2, l3}$ ) avec le rapport  $^{53}\text{Cr}/^{50}\text{Cr}$  mesuré sur la ligne 4 ( $^{53}\text{Cr}/^{50}\text{Cr}_{l4}$ ), nous pouvons annuler les gains correspondants aux collecteurs C et H1, et minimiser le facteur de gain associé aux collecteurs L1 et H2. Nous obtenons ainsi :

$$\left(\frac{^{53}\text{Cr}}{^{54}\text{Cr}}\right)_{dyn} = \left(\frac{^{53}\text{Cr}}{^{54}\text{Cr}}\right)_{l1}^{1/3} \times \left(\frac{^{53}\text{Cr}}{^{54}\text{Cr}}\right)_{l2}^{1/3} \times \left(\frac{^{53}\text{Cr}}{^{54}\text{Cr}}\right)_{l3}^{1/3} \times \left(\frac{M_{53}}{M_{54}}\right)^{f_4} \quad (3.35)$$

avec

$$f_4 = \frac{\ln\left(\left(\frac{^{53}\text{Cr}}{^{50}\text{Cr}}\right)_{vrai} / \left(\frac{^{53}\text{Cr}}{^{50}\text{Cr}}\right)_{l4}\right)}{\ln\left(\frac{M_{53}}{M_{50}}\right)} = \frac{\ln\left(\left[\left(\frac{^{53}\text{Cr}}{^{54}\text{Cr}}\right)_{dyn} \times \left(\frac{^{54}\text{Cr}}{^{50}\text{Cr}}\right)_{vrai}\right] / \left(\frac{^{53}\text{Cr}}{^{50}\text{Cr}}\right)_{l4}\right)}{\ln\left(\frac{M_{53}}{M_{50}}\right)} \quad (3.36)$$

En introduisant les intensités « réelles » ainsi que les gains des collecteurs, puis en réarrangeant l'équation (3.38), nous obtenons l'expression du rapport  $^{53}\text{Cr}/^{54}\text{Cr}$  dynamique :

$$\left(\frac{^{53}\text{Cr}}{^{54}\text{Cr}}\right)_{dyn} = \left[\left(\frac{I^{53}\text{Cr}_1}{I^{54}\text{Cr}_1}\right) \times \left(\frac{I^{53}\text{Cr}_2}{I^{54}\text{Cr}_2}\right) \times \left(\frac{I^{53}\text{Cr}_3}{I^{54}\text{Cr}_3}\right)\right]^{\frac{1}{3(1-\Phi)}} \times \left(\frac{I^{53}\text{Cr}_4}{I^{50}\text{Cr}_4}\right)^{\frac{\Phi}{\Phi-1}} \times \left(\frac{^{54}\text{Cr}}{^{50}\text{Cr}}\right)_{vrai}^{\frac{\Phi}{1-\Phi}} \times \left(\frac{G_{H2}}{G_{L1}}\right)^{\frac{1+3\Phi}{3(\Phi-1)}} \quad (3.37)$$

avec

$$\Phi = \frac{\ln\left(\frac{M_{53}}{M_{574}}\right)}{\ln\left(\frac{M_{53}}{M_{50}}\right)} \quad (3.38)$$

En prenant  $M_{50} = 49.9460545$ ,  $M_{53} = 52.9406527$  et  $M_{54} = 53.9388815$  [Shields et al. (1966)],  $\Phi$  vaut  $-0.32085416$ , portant la puissance multipliant le rapport des gains à  $(1+3\Phi)/(3(\Phi-1))=0.0094$ . Ainsi, si les gains diffèrent entre eux de 10 ppm, la déviation induite par le facteur de gains sera ainsi de 0.09 ppm.

### C. Évaluation de la qualité des mesures isotopiques

La qualité des données isotopiques générées par la méthode décrite ci-dessus est évaluée selon deux critères : la reproductibilité et la justesse [Grappin (1976)].

- La reproductibilité est définie comme « l'étroitesse de l'accord entre les résultats individuels obtenus avec la même méthode sur une matière identique soumise à l'essai et dans des conditions différentes ».
- La justesse est définie comme la différence entre la valeur vraie d'une grandeur à mesurer et la valeur déterminée à l'aide de la méthode d'analyse mise à l'épreuve.

Ces critères sont évalués par des mesures répétées de plusieurs matériaux de référence au cours de plusieurs sessions d'analyse :

- Un standard dit « primaire » de chrome, qui est une solution mono-élémentaire de chrome de la marque Alpha Aesar.
- Plusieurs standards dits « secondaires » que sont des échantillons de roches terrestres ainsi que des météorites.

### Critères de sélection de l'acceptabilité d'une analyse

Il est tout d'abord nécessaire de définir les conditions nécessaires à la validation d'une analyse. La considération de travaux antérieurs [Andreasen and Sharma (2009)] [Wielandt and Bizzarro (2011)] [Roth et al. (2014)] [Garçon et al. (2018)] sur ce sujet nous permet de définir ces conditions.

#### Contrôle de l'absence de fractionnement inverse

Le phénomène de fractionnement inverse correspond à une évolution temporelle des rapports isotopiques temps qui est l'inverse de ce que prédit la loi de fractionnement isotopique, à savoir que les rapports d'un isotope lourd par rapport à un isotope léger doit augmenter au cours du temps. Ce phénomène est interprété comme résultant de l'évaporation d'un réservoir de Cr issu de plusieurs

domaines du filament qui auraient fractionné avec des temps caractéristiques différents [Russell et al. (1978)][Andreasen and Sharma (2009)][Upadhyay et al. (2008)]. Dans cette situation, même si les faisceaux de  $\text{Cr}^+$  émis individuellement par chaque domaine suivent la loi exponentielle, le faisceau global focalisé par la source et analysé dans les collecteurs va se retrouver dévié de la loi exponentielle d'une façon imprédictible [Roth et al. (2014)][Garçon et al. (2018)]. Andreasen and Sharma (2009) ont montré que toutes les données collectées au cours d'une analyse avant, pendant et après un épisode de fractionnement inverse sont affectés par cette déviation de la loi exponentielle. Une analyse présentant des phases de fractionnement inverse ne peut donc pas être considérée comme valable. L'occurrence du phénomène peut être limitée en accordant un soin spécifique au dépôt de l'échantillon sur le filament de sorte qu'il soit situé sur une zone très restreinte et ne s'étale pas. L'abandon du chauffage automatique pendant l'analyse, qui causait une augmentation brutale de la température du filament et pouvait entraîner des épisodes de fractionnement inverse a également permis de limiter l'occurrence du phénomène. Dans la pratique on peut facilement diagnostiquer ce phénomène en étudiant l'évolution temporelle des rapports isotopiques non corrigés sur chacun des échantillons et les écarter si nécessaire .

#### Stabilité de la moyenne cumulée au cours d'une analyse

Afin d'obtenir une valeur de rapport isotopique présentant une faible erreur interne, il est nécessaire de mesurer au cours d'une analyse un grand nombre de fois ce rapport au cours du temps. Cependant, cette affirmation n'est valable qu'à condition que ces rapports convergent vers une valeur moyenne au cours de l'analyse, c'est-à-dire que la moyenne cumulée tende vers un plateau avant la fin de l'analyse. Garçon et al. (2018) définissent le critère d'identification d'une moyenne instable comme une moyenne variant au-delà de  $\pm 2$  fois l'erreur interne finale (2 SE) pendant au moins le dernier quart de l'analyse. La figure 3.7 illustre le cas d'une analyse se stabilisant dès 500 cycles, et le cas d'une analyse ne convergeant pas vers un plateau.

#### **Reproductibilité des mesures**

Afin de contrôler la reproductibilité des mesures, un standard mono-élémentaire de chrome de la marque Alpha Aesar<sup>TM</sup> est mesuré régulièrement.

Les données de reproductibilités décrites ci-après sont celles acquises une fois les paramètres ajustés, sur une durée de 5 mois.

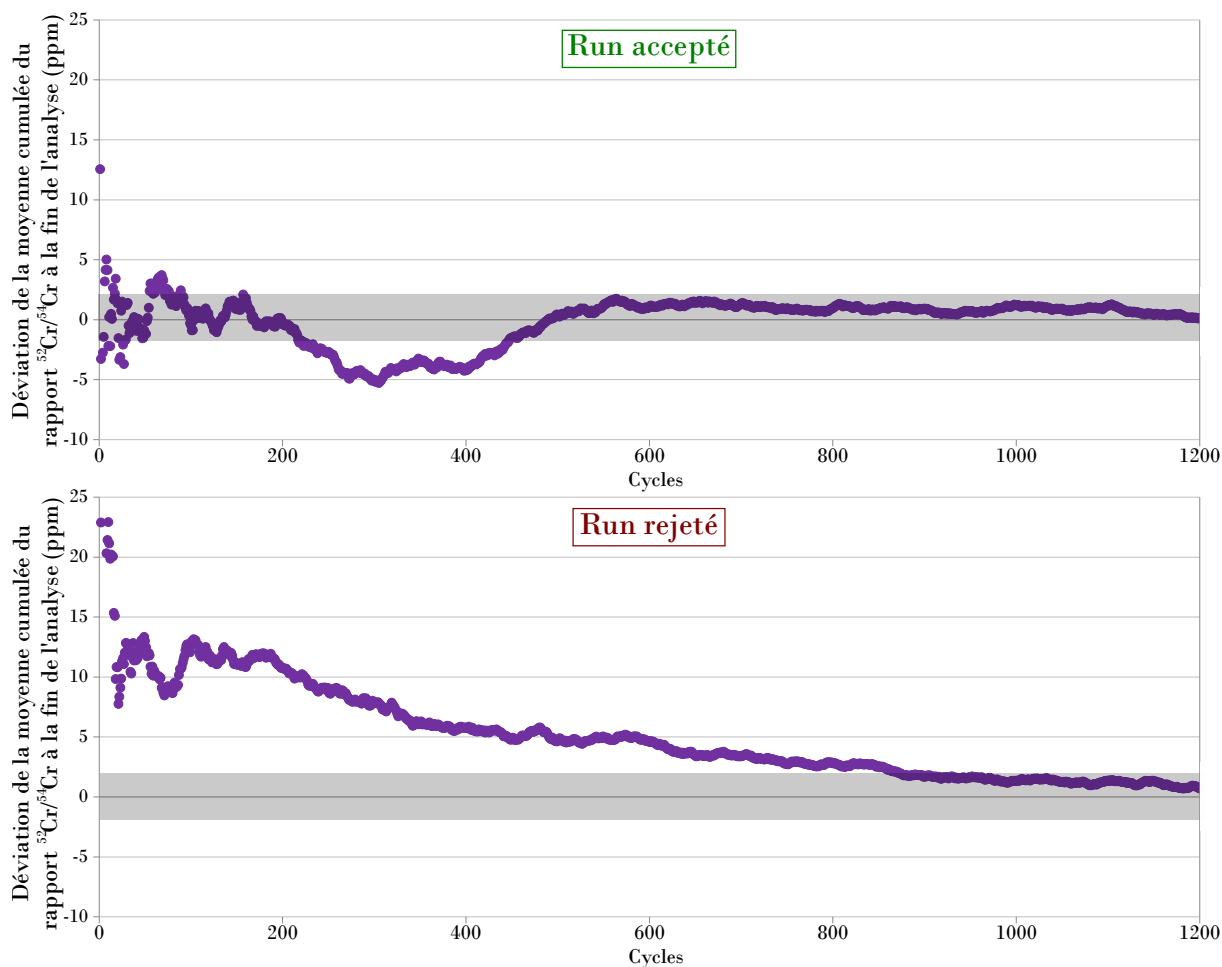


Figure 3.7 | Stabilisation de la moyenne cumulée du rapport  $^{52}\text{Cr}/^{54}\text{Cr}$  multistatique au cours de l'analyse. La zone grise représente l'erreur interne finale (2SE).

#### Rapports normalisés par $^{50}\text{Cr}/^{52}\text{Cr}$

Pour les trois modes d'acquisition (statique à une ligne, multistatique et dynamique) la reproductibilité est du même ordre de grandeur, avec de légères variations selon le mode de traitement des données.

La modification des paramètres de mesure (abandon du chauffage automatique, réduction du temps d'espacement entre les lignes et fixation de la quantité d'échantillon à 2  $\mu\text{g}$  par mesure) a contribué à améliorer la reproductibilité de nos mesures, qui était de 14.5 ppm pour le rapport  $^{53}\text{Cr}/^{52}\text{Cr}$  multistatique et 38.2 ppm pour le rapport  $^{54}\text{Cr}/^{52}\text{Cr}$  multistatique avant l'ajustement.

La reproductibilité des rapports est moins bonne sur une ligne en mode statique (7.0 ppm sur la ligne 2 pour le rapport  $^{53}\text{Cr}/^{52}\text{Cr}$ , 13.7 ppm sur la ligne 2 pour le rapport  $^{54}\text{Cr}/^{52}\text{Cr}$ , 2SD) que sur l'acquisition multistatique moyennée sur les 3 lignes (5.2 ppm sur pour le rapport  $^{53}\text{Cr}/^{52}\text{Cr}$ , 12.9 ppm pour le rapport  $^{54}\text{Cr}/^{52}\text{Cr}$ , 2SD). Les rapports obtenus avec le mode dynamique présentent une reproductibilité de 7.3 ppm pour le rapport  $^{53}\text{Cr}/^{52}\text{Cr}$  et 18.4 ppm pour le rapport  $^{54}\text{Cr}/^{52}\text{Cr}$ ,

légèrement moins bonne qu'en multistatique. La dégradation de la reproductibilité entre le mode multistatique et le mode dynamique peut s'expliquer par le fait que le rapport de normalisation utilisé pour corriger le fractionnement en masse n'est pas mesuré sur la même ligne que le rapport considéré. Ainsi, si la ligne 1 fournit le rapport de normalisation, il peut rester un décalage résiduel sur les lignes 2 à 4, issu de l'utilisation des zooms optiques qui modifient légèrement la transmission des faisceaux d'ions entre les lignes [Trinquier (2005)] ou bien de l'évolution du rapport au cours du temps. Une légère dérive est observée pour ces rapports, mais celle-ci n'excède pas la reproductibilité externe (Figure 3.8).

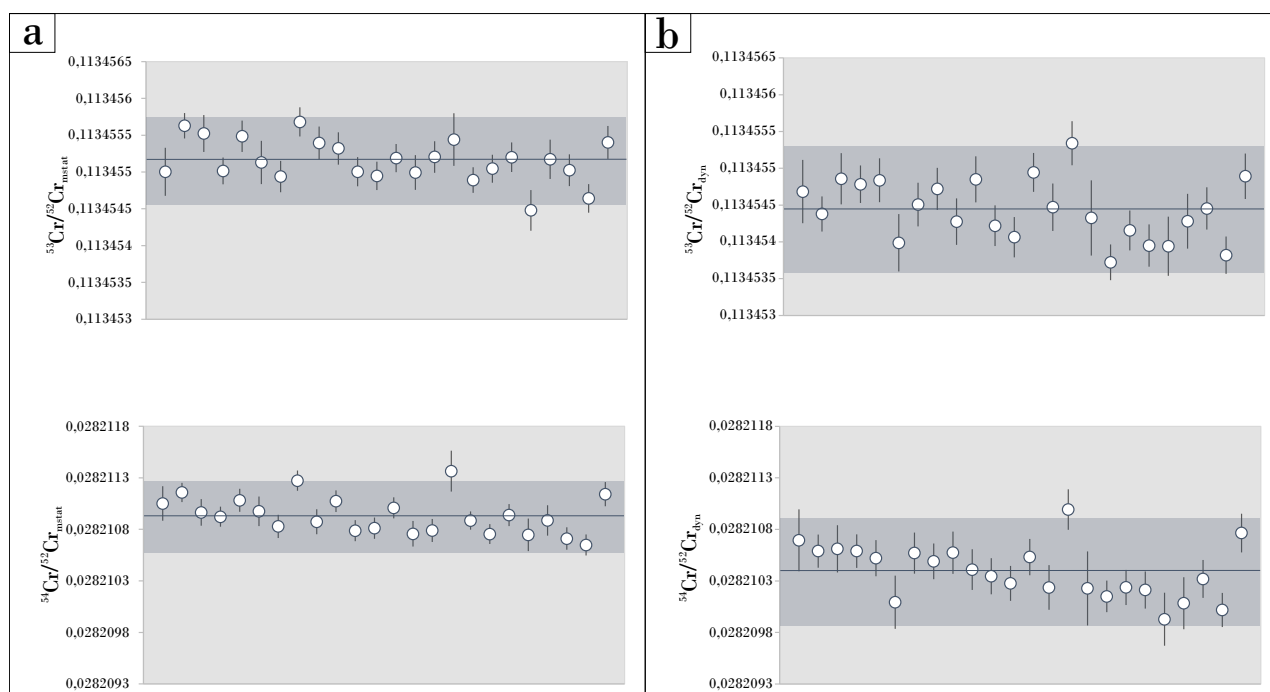


Figure 3.8 | Mesure répétée des rapports  $^{53}\text{Cr}/^{52}\text{Cr}$  et  $^{54}\text{Cr}/^{52}\text{Cr}$  du standard Alpha Aesar sur une période de 5 mois, en mode multistatique (a) et dynamique (b). La même échelle est utilisée pour les deux modes de mesure d'un même rapport. Les zones bleues correspondent à la reproductibilité externe (2SD) centrée autour de la valeur moyenne. Les barres d'erreurs représentent la reproductibilité interne (2SE).

En combinant les rapports obtenus sur une période de 5 mois, une corrélation entre les rapports  $^{53}\text{Cr}/^{52}\text{Cr}$  et  $^{54}\text{Cr}/^{52}\text{Cr}$  apparaît, comme mentionné par Trinquier et al. (2008b) et Qin et al. (2010). Cependant, cette corrélation étant de l'ordre de 5 ppm/amu elle reste compatible avec la reproductibilité externe (figure 3.9).

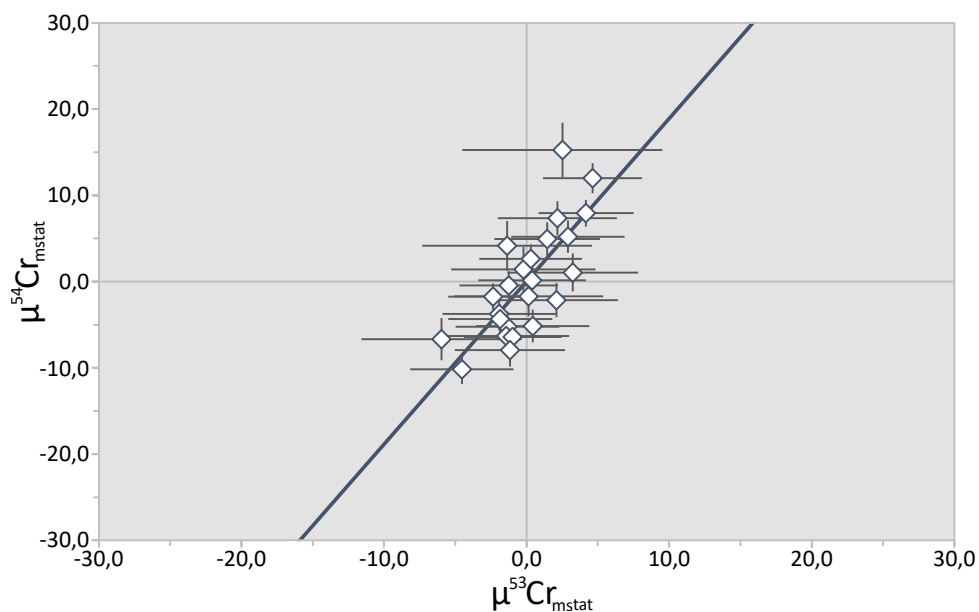


Figure 3.9 | Corrélation résiduelle entre  $\mu^{53}\text{Cr}$  et  $\mu^{54}\text{Cr}$  acquis en mode multistatique. Les valeurs des  $\mu$  sont calculées par rapport à la moyenne de toutes les mesures. La valeur de la pente est de 1.90.

Les valeurs de reproductibilité atteintes par notre méthode sont du même ordre de grandeur que les meilleures valeurs publiées au cours des dernières années [Trinquier et al. (2008b)] [Qin et al. (2010)] [Göpel et al. (2015)] [Mougel et al. (2018)] [Zhu et al. (2020)] (figure 3.10).

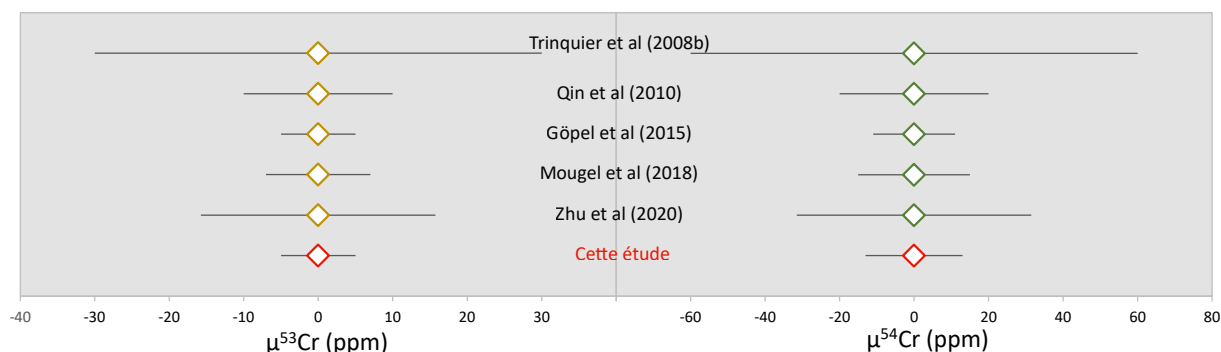


Figure 3.10 | Comparaison de la reproductibilité externe (2SD) de notre étude avec celles de la littérature.

#### Rapports normalisés par $^{50}\text{Cr}/^{54}\text{Cr}$

De même que pour la normalisation au rapport  $^{50}\text{Cr}/^{52}\text{Cr}$ , la reproductibilité des rapports isotopiques est moins bonne pour des mesures faites sur une ligne en mode statique (10.8 ppm sur la ligne 2 pour le rapport  $^{52}\text{Cr}/^{54}\text{Cr}$ , 12.1 ppm sur la ligne 2 pour le rapport  $^{53}\text{Cr}/^{54}\text{Cr}$ , 2SD) est moins bonne que celle d'une acquisition multistatique moyennée sur les 3 lignes (6.6 ppm pour le rapport  $^{52}\text{Cr}/^{54}\text{Cr}$ , 6.3 ppm pour le rapport  $^{53}\text{Cr}/^{54}\text{Cr}$ , 2SD). Les rapports dynamiques présentent une reproductibilité légèrement moins bonne qu'en mode multistatique (9.2 ppm pour le rapport  $^{52}\text{Cr}/^{54}\text{Cr}$ , 7.3 ppm pour le rapport  $^{53}\text{Cr}/^{54}\text{Cr}$ , 2SD), pour les raisons mentionnées dans le paragraphe ci-dessus. Une

légère dérive est également observable au cours du temps mais celle-ci n'excède pas la reproductibilité externe (figure 3.11).

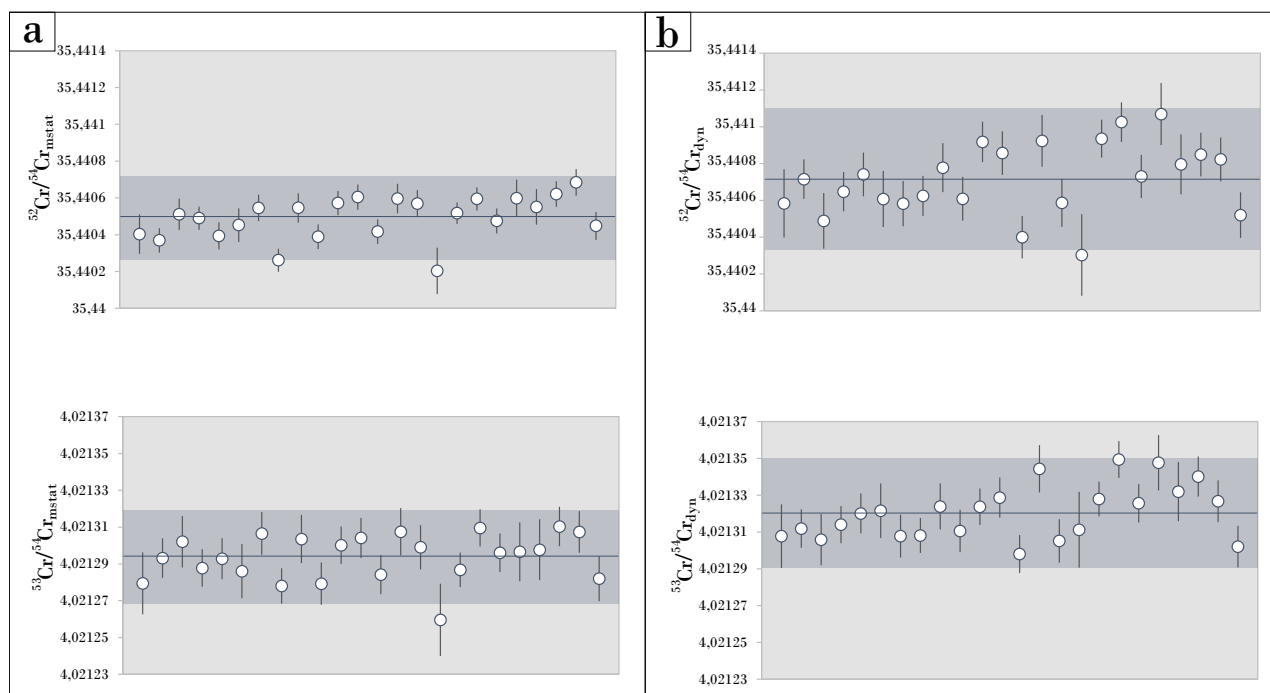


Figure 3.11 | Mesure répétée des rapports  $^{52}\text{Cr}/^{54}\text{Cr}$  et  $^{53}\text{Cr}/^{54}\text{Cr}$  du standard Alpha Aesar sur une période de 5 mois, en mode multistatique (a) et dynamique (b). La même échelle est utilisée pour les deux modes de mesure d'un même rapport. Les zones bleues correspondent à la reproductibilité externe (2SD) centrée autour de la valeur moyenne. Les barres d'erreurs représentent la reproductibilité interne (2SE).

### Justesse des mesures : échantillons terrestres et météorites

Il n'existe pas de standard de référence pour la mesure des fractionnements isotopiques indépendants de la masse en chrome. La justesse de la méthode est donc évaluée par comparaison des valeurs mesurées sur des échantillons terrestres (ne présentant pas de MIFs) et des météorites (présentant des anomalies nucléosynthétiques) avec les valeurs publiées dans la littérature. Ces mesures permettent ainsi de valider les performances du spectromètre de masse mais également de valider le protocole de séparation chimique et de vérifier l'absence d'effets de matrice ou l'absence d'effet lié à la séparation chimique du Cr. Comme seule la normalisation par le rapport  $^{50}\text{Cr}/^{52}\text{Cr}$  est utilisée dans la littérature, nous comparerons donc dans ce paragraphe les données acquises avec cette même normalisation à celles de la littérature.

#### Standards terrestres

Plusieurs standards géologiques terrestres, de nature différentes, ont été mesurés :

- une chromite (Chromite de Merensky Reef),
- deux basaltes (BHVO-2 et BCR-2),
- deux andésites (AGV-1 et AGV-2).

Les valeurs des rapports mesurés sont données dans les Tableaux 3.8 et 3.9 en annexe de ce chapitre.

La déviation  $\mu^i\text{Cr}$  (ppm) par rapport au standard mono-élémentaire de chrome Alpha Aesar, pour les rapports normalisés au  $^{50}\text{Cr}/^{52}\text{Cr}$ , est calculée de la façon suivante :

$$\mu^i\text{Cr} = \left[ \frac{({}^i\text{Cr}/^{52}\text{Cr})_{\text{écht}}}{({}^i\text{Cr}/^{52}\text{Cr})_{\text{std lab}}} - 1 \right] \times 10^6 \quad (3.39)$$

avec  $i = 53$  ou  $54$ .

Nous pouvons ainsi calculer les valeurs de déviation  $\mu^i\text{Cr}$  pour la chromite (tableau 3.3) afin de les comparer aux valeurs publiées dans la littérature.

	$\mu^{53}\text{Cr}_{mstat}$	$\pm 2 \text{ s.e.}$	$\mu^{53}\text{Cr}_{dyn}$	$\pm 2 \text{ s.e.}$	$\mu^{54}\text{Cr}_{mstat}$	$\pm 2 \text{ s.e.}$	$\mu^{54}\text{Cr}_{dyn}$	$\pm 2 \text{ s.e.}$
M.R. Chromite	10,4	1,7	7,0	2,4	25,6	3,7	13,8	6,4
M.R. Chromite	6,7	1,7	6,0	2,3	19,1	3,7	27,7	6,3
M.R. Chromite	8,5	1,5	13,4	2,0	21,6	3,2	27,0	5,3
M.R. Chromite	4,7	1,8	1,1	2,5	12,7	3,7	5,7	6,6
M.R. Chromite	6,8	1,5	7,7	2,0	17,4	3,0	16,6	5,1
M.R. Chromite	5,2	1,5	6,6	2,2	11,2	3,4	11,6	5,9
M.R. Chromite	6,3	2,0	6,9	2,8	20,4	4,2	16,5	7,1
Moyenne M.R. Chromite	6,9		6,9		18,3		17,0	
$\pm 2 \text{ s.d.}$	3,9		7,2		10,0		15,9	

Tableau 3.3 | Déviation des rapports  $^{53}\text{Cr}/^{52}\text{Cr}$  et  $^{54}\text{Cr}/^{52}\text{Cr}$  de la Chromite de Merensky Reef par rapport au standard de laboratoire Alpha Aesar.

On observe que les valeurs des rapports isotopiques de la chromite sont tous décalés par rapport au standard de laboratoire. Cela va à l'encontre des valeurs publiées par [Trinquier \(2005\)](#) qui définit une « composition isotopique terrestre » non fractionnée par rapport au standard de laboratoire (Tableau 3.4).

	$^{53}\text{Cr}/^{52}\text{Cr} (\epsilon)$	$\pm 2 \text{ s.d.}$	$^{54}\text{Cr}/^{52}\text{Cr} (\epsilon)$	$\pm 2 \text{ s.d.}$
Basaltes du Deccan	0.03	0.08	0.08	0.15
Tholeite Erta Ale	-0.02	0.05	-0.02	0.08
Chromite du Tibet	0.03	0.07	0.03	0.08

Tableau 3.4 | Valeurs des rapports isotopiques des échantillons terrestres publiées par [Trinquier \(2005\)](#). Les valeurs sont en  $\epsilon$  est-à-dire que la valeur de la déviation par rapport au standard est multipliée par  $10^4$ .

Ce décalage peut s'expliquer par le fait que le standard de laboratoire lui-même puisse avoir subi un fractionnement indépendant de la masse au cours de sa synthèse ou qu'un tel fractionnement soit causé par la chimie de purification de chrome. La mesure de la composition isotopique du standard



passé au travers de la chimie nous donne la même valeur que celle du standard mesuré directement sans purification, permettant d'invalider l'hypothèse d'une anomalie isotopique induite par notre protocole de purification. La valeur de  $\mu^iCr$  pour les échantillons terrestres et météorites est donc dorénavant calculée en prenant comme valeur standard la moyenne des mesures de la chromite de Merensky Reef :

$$\mu^iCr = \left[ \frac{({}^iCr/{}^{52}Cr)_{\acute{e}cht}}{({}^iCr/{}^{52}Cr)_{M.R.Chromite}} - 1 \right] \times 10^6 \quad (3.40)$$

Les valeurs de déviation ainsi obtenues pour les standards terrestres sont présentées dans le Tableau 3.5.

	$\mu^{53}Cr$ mstat	$\pm 2$ s.e.	$\mu^{53}Cr$ dyn	$\pm 2$ s.e.	$\mu^{54}Cr$ mstat	$\pm 2$ s.e.	$\mu^{54}Cr$ dyn	$\pm 2$ s.e.
AGV-1	-1,1	2,6	7,6	3,6	-7,2	5,8	11,8	9,6
AGV-2	-1,4	2,2	0,2	3,0	-1,6	4,5	-3,6	8,1
BCR-2	-0,9	2,5	-4,6	3,4	1,0	5,1	5,3	8,6
BHVO-2	0,6	1,9	3,2	2,5	2,5	4,1	2,9	6,9

Tableau 3.5 | Valeur de la déviation  $\mu$  (ppm) entre les standards terrestres et la moyenne des valeurs isotopiques de la chromite de Merensky Reef. Rapports normalisés au  ${}^{50}Cr/{}^{52}Cr$ .

Nous pouvons également calculer les valeurs de  $\mu^iCr$  pour les rapports normalisés au  ${}^{50}Cr/{}^{54}Cr$ , en prenant donc comme standard la valeur moyenne des mesures de chromite :

$$\mu^iCr = \left[ \frac{({}^iCr/{}^{54}Cr)_{\acute{e}cht}}{({}^iCr/{}^{54}Cr)_{M.R.Chromite}} - 1 \right] \times 10^6 \quad (3.41)$$

avec  $i = 52$  ou  $53$ .

	$\mu^{52}Cr$ mstat	$\pm 2$ s.e.	$\mu^{52}Cr$ dyn	$\pm 2$ s.e.	$\mu^{53}Cr$ mstat	$\pm 2$ s.e.	$\mu^{53}Cr$ dyn	$\pm 2$ s.e.
AGV-1	3,8	3,0	-5,8	5,0	3,6	3,9	-2,0	3,7
AGV-2	1,0	2,3	3,0	4,1	1,5	3,4	-0,2	3,3
BCR-2	-0,7	2,6	-2,9	4,4	-1,5	3,5	1,1	3,5
BHVO-2	-0,2	2,3	-0,8	3,9	0,5	3,4	-4,6	3,4

Tableau 3.6 | Valeur de la déviation  $\mu$  (ppm) entre les standards terrestres et la moyenne des valeurs isotopiques de la chromite de Merensky Reef. Rapports normalisés au  ${}^{50}Cr/{}^{54}Cr$ .

En appliquant cette méthode de calcul de la déviation, nous retrouvons ainsi des valeurs de standards terrestres « normales », c'est-à-dire ne présentant pas de fractionnement isotopique indépendant de la masse.

### Météorites

Les compositions isotopiques de trois météorites ont été mesurées :

— deux eucrites (Bouvante et Stannern),

— une chondrite ordinaire de type L6 (Waconda).

Pour les eucrites nous disposons de la valeur de référence pour les deux rapports  $^{53}\text{Cr}/^{52}\text{Cr}$  et  $^{54}\text{Cr}/^{52}\text{Cr}$ , celles-ci ayant été publiées par [Trinquier et al. (2008a)] et [Trinquier et al. (2007)]. Pour la chondrite ordinaire Waconda, il a été établi que la signature isotopique du  $^{54}\text{Cr}/^{52}\text{Cr}$  est la même pour toutes les chondrites ordinaires, étant donné leur origine commune [Trinquier et al. (2007)] [Qin et al. (2010)] [Göpel et al. (2015)]. Nous comparerons donc uniquement la valeur du rapport  $^{54}\text{Cr}/^{52}\text{Cr}$  mesurée sur Waconda à la valeur de ce rapport moyen pour les chondrites, publiée par Trinquier et al. (2007). La comparaison des valeurs obtenues par nos mesures et de celles publiées dans la littérature est reportée dans le Tableau 3.7.

	$\mu^{53}\text{Cr}$ mstat (N= $^{50}\text{Cr}/^{52}\text{Cr}$ )	$\mu^{53}\text{Cr}$ dyn (N= $^{50}\text{Cr}/^{52}\text{Cr}$ )	$\mu^{54}\text{Cr}$ mstat (N= $^{50}\text{Cr}/^{52}\text{Cr}$ )	$\mu^{54}\text{Cr}$ dyn (N= $^{50}\text{Cr}/^{52}\text{Cr}$ )	n
<b>Waconda</b>			$-45.2 \pm 6.3$ [Trinquier et al. (2007)]	$-42.4 \pm 7.0$	4
<b>Moyenne Chondrites Ordinaires</b>			$-42 \pm 3$		
<b>Bouvante</b>	$50.5 \pm 3.6$ [Trinquier et al. (2008a)] $65 \pm 12$	$48.3 \pm 2.5$	$-78.5 \pm 8.4$ [Trinquier et al. (2007)] $-78 \pm 6$	$-81.1 \pm 7.0$	6
<b>Stannern</b>	$55.6 \pm 4.3$ [Trinquier et al. (2008a)] $63 \pm 7$	$55.3 \pm 3.3$	$-72.3 \pm 11.1$ [Trinquier et al. (2007)] $-71 \pm 7$	$-74.8 \pm 8.3$	5

Tableau 3.7 | Comparaison des  $\mu^{53}\text{Cr}$  et  $\mu^{54}\text{Cr}$  mesurés dans cette étude avec la littérature. Les données de Trinquier et al. (2007) et Trinquier et al. (2008a) ont été acquises en établissant la moyenne de 5 lignes.

La comparaison du rapport  $^{53}\text{Cr}/^{52}\text{Cr}$  mesuré au cours de cette étude avec les valeurs publiées par Trinquier et al. (2008a) montrent un décalage vers une composition appauvrie en  $^{53}\text{Cr}$  dans notre étude, de 10 à 15 ppm selon la météorite (Bouvante ou Stannern) et le type de rapport (multistatique ou dynamique) considérés. Cependant, ce décalage est compris dans le recouvrement des erreurs externes de notre étude et des valeurs publiées. Il faut néanmoins remarquer que l'abondance de  $^{53}\text{Cr}$  peut dépendre de la décroissance du  $^{53}\text{Mn}$  qui était présent au début du Système Solaire et donc suivant la valeur du rapport Mn/Cr au sein d'un échantillon on peut s'attendre à observer des variations de la valeur de  $\mu^{53}\text{Cr}$ . Le rapport  $^{54}\text{Cr}/^{52}\text{Cr}$  est quant à lui similaire aux valeurs publiées, quelle que soit la météorite et le rapport considéré.

### III. Conclusion

L'élaboration de la méthode a conduit à la mise en place au sein du laboratoire d'un protocole de séparation du chrome et de mesure de la composition isotopiques corrigée des fractionnements dépendants de la masse pour le chrome. L'adaptation de méthodes déjà existantes a permis de concevoir un protocole de dissolution et de purification applicable à des échantillons de nature variées (eaux, sols, concentrés miniers, charrées de chrome, échantillons de station d'épuration) et conduisant à la récupération de 80% à 100% du chrome. La mesure de la composition isotopique d'échantillons terrestres et de météorites a permis de vérifier que le protocole de séparation n'induit pas de fractionnements isotopiques indépendants de la masse, et que la mesure au spectromètre de masse fournit des valeurs cohérentes avec celles publiées dans la littérature. Les valeurs de reproductibilités atteintes par notre méthode de mesure au Spectromètre de Masse à Ionisation Thermique sont similaires aux meilleures valeurs publiées dans la littérature au cours des dernières années (5.2 ppm/amu pour le rapport  $^{53}\text{Cr}/^{52}\text{Cr}$  et 6.5 ppm/amu pour le rapport  $^{54}\text{Cr}/^{52}\text{Cr}$ ).

## Bibliographie

- Andreasen, R. and Sharma, M. (2009). Fractionation and mixing in a thermal ionization mass spectrometer source : Implications and limitations for high-precision Nd isotope analyses. *International Journal of Mass Spectrometry*, 285(1-2) :49–57.
- Birck, J. L. (2001). The Precision and Sensitivity of Thermal Ionisation Mass Spectrometry (TIMS) : An Overview of the Present Status. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 25(2-3) :253–259.
- Birck, J.-L. and Allègre, C. J. (1984). Chromium isotopic anomalies in Allende Refractory Inclusions. *Geophysical Research Letters*, 11(10) :943–946.
- Birck, J.-L. and Allègre, C. J. (1985). Evidence for the presence of  $^{53}\text{Mn}$  in the early solar system. *Geophysical Research Letters*, 12(11) :745–748.
- Birck, J.-L. and Allègre, C. J. (1988). Manganese-chromium isotope systematics and the development of the early Solar System. *Nature*, 331(6157) :579–584.
- Böhlke, J. K., de Laeter, J. R., Bièvre, P. D., Hidaka, H., Peiser, H. S., Rosman, K. J. R., and Taylor, P. D. P. (2005). Isotopic Compositions of the Elements, 2001. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 34(1) :12.
- Carlson, R. (2014). Thermal Ionization Mass Spectrometry. In *Treatise on Geochemistry*, pages 337–354. Elsevier.
- Fujii, T., Moynier, F., Yin, Q.-Z., and Yamana, H. (2008). Mass-Independent Isotope Fractionation in the Chemical Exchange Reaction of Chromium (III) Using a Crown Ether. *Journal of Nuclear Science and Technology*, 45(sup6) :6–9.
- Fukai, R., Yokoyama, T., and Kagami, S. (2017). Evaluation of the long-term fluctuation in isotope ratios measured by TIMS with the static, dynamic, and multistatic methods : A case study for Nd isotope measurements. *International Journal of Mass Spectrometry*, 414 :1–7.
- Garçon, M., Boyet, M., Carlson, R. W., Horan, M. F., Auclair, D., and Mock, T. D. (2018). Factors influencing the precision and accuracy of Nd isotope measurements by thermal ionization mass spectrometry. *Chemical Geology*, 476 :493–514.
- Grappin, R. (1976). Guide pour l'évaluation des méthodes d'analyses de routine. *Le Lait*, 56(559-560) :608–621.
- Göpel, C., Birck, J.-L., Galy, A., Barrat, J.-A., and Zanda, B. (2015). Mn–Cr systematics in primitive meteorites : Insights from mineral separation and partial dissolution. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 156 :1–24.
- Hans, U., Kleine, T., and Bourdon, B. (2013). Rb–Sr chronology of volatile depletion in differentiated protoplanets : BABI, ADOR and ALL revisited. *Earth and Planetary Science Letters*, 374 :204–214.

- Herbert, C. J. and Johnstone, R. A. (2003). *Mass Spectrometry Basics*. CRC Press, Boca Raton, Florida.
- Langmuir, I. and Kingdon, K. H. (1925). Thermionic effects caused by vapours of alkali metals. *Royal Society*, 107(741) :61–79.
- Larsen, K., Wielandt, D., Schiller, M., and Bizzarro, M. (2016). Chromatographic speciation of Cr(III)-species, inter-species equilibrium isotope fractionation and improved chemical purification strategies for high-precision isotope analysis. *Journal of Chromatography A*, 1443 :162–174.
- Lugmair, G. W. and Shukolyukov, A. (1998). Early solar system timescales according to  $^{53}\text{Mn}$ - $^{53}\text{Cr}$  systematics.
- Makishima, A. and Nakamura, E. (1991). Calibration of Faraday cup efficiency in a multicollector mass spectrometer. page 6.
- Matern, K. (2017). Chromium contamination associated with Chromite Ore Processing Residue (COPR) in the area of Kanpur, Uttar Pradesh, India.
- Morrison, J. M., Goldhaber, M. B., Lee, L., Holloway, J. M., Wanty, R. B., Wolf, R. E., and Ranville, J. F. (2009). A regional-scale study of chromium and nickel in soils of northern California, USA. *Applied Geochemistry*, 24(8) :1500–1511.
- Mougel, B., Moynier, F., and Göpel, C. (2018). Chromium isotopic homogeneity between the Moon, the Earth, and enstatite chondrites. *Earth and Planetary Science Letters*, 481 :1–8.
- Nyquist, L., Lindstrom, D., Mittlefehldt, D., Shih, C.-Y., Wiesmann, H., Wentworth, S., and Martinez, R. (2001). Manganese-chromium formation intervals for chondrules from the Bishunpur and Chainpur meteorites. *Meteoritics & Planetary Science*, 36(7) :911–938.
- Qin, L., Alexander, C. M., Carlson, R. W., Horan, M. F., and Yokoyama, T. (2010). Contributors to chromium isotope variation of meteorites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74(3) :1122–1145.
- Qin, L. and Wang, X. (2017). Chromium Isotope Geochemistry. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 82(1) :379–414.
- Roth, A. S., Scherer, E. E., Maden, C., Mezger, K., and Bourdon, B. (2014). Revisiting the  $^{142}\text{Nd}$  deficits in the 1.48 Ga Khariar alkaline rocks, India. *Chemical Geology*, 386 :238–248.
- Russell, W., Papanastassiou, D., and Tombrello, T. (1978). Ca isotope fractionation on the Earth and other solar system materials. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 42(8) :1075–1090.
- Schiller, M., Van Kooten, E., Holst, J. C., Olsen, M. B., and Bizzarro, M. (2014). Precise measurement of chromium isotopes by MC-ICPMS. *J. Anal. At. Spectrom.*, 29(8) :1406–1416.
- Shields, W. R., Murphy, T. J., and Catanzaro, E. J. (1966). Absolute isotopic abundance ratios and the atomic weight of a reference sample of chromium. page 5.

- Shima, M. and Torigoye, N. (1993). The isotopic composition and atomic weight of titanium. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, 123(1) :29–39.
- Shukolyukov, A. and Lugmair, G. (2006). Manganese–chromium isotope systematics of carbonaceous chondrites. *Earth and Planetary Science Letters*, 250(1-2) :200–213.
- Shukolyukov, A. and Lugmair, G. W. (2004). Manganese-chromium isotope systematics of enstatite meteorites.
- Taylor, P., Maeck, R., and De Bièvre, P. (1992). Determination of the absolute isotopic composition and Atomic Weight of a reference sample of natural iron. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, 121(1-2) :111–125.
- Thirlwall, M. F. (1991). Long-term reproducibility of multicollector Sr and Nd isotope ratio analysis'. page 20.
- Trinquier, A. (2005). *La cosmochimie des isotopes du Cr*. PhD thesis, Université Paris 7 - Denis Diderot UFR Sciences Physiques de la Terre.
- Trinquier, A., Birck, J., and Allegre, C. J. (2007). Widespread  $^{54}\text{Cr}$  Heterogeneity in the Inner Solar System. *The Astrophysical Journal*, 655(2) :1179–1185.
- Trinquier, A., Birck, J.-L., Allègre, C., Göpel, C., and Ulfbeck, D. (2008a).  $^{53}\text{Mn}$ – $^{53}\text{Cr}$  systematics of the early Solar System revisited. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72(20) :5146–5163.
- Trinquier, A., Birck, J.-L., and Allègre, C. J. (2008b). High-precision analysis of chromium isotopes in terrestrial and meteorite samples by thermal ionization mass spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 23(12) :1565.
- Upadhyay, D., Scherer, E. E., and Mezger, K. (2008). Fractionation and mixing of Nd isotopes during thermal ionization mass spectrometry : implications for high precision  $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  analyses. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 23(4) :561.
- Wadhwa, M., Zinner, E. K., and Crozaz, G. (1997). Manganese-chromium systematics in sulfides of unequilibrium enstatite chondrites. *Meteoritics & Planetary Science*, 32(2) :281–292.
- Weng, C., Huang, C., Allen, H. E., Cheng, A.-D., and Sanders, P. F. (1994). Chromium leaching behavior in soil derived from chromite ore processing waste. *Science of The Total Environment*, 154(1) :71–86.
- Wielandt, D. and Bizzarro, M. (2011). A TIMS-based method for the high precision measurements of the three-isotope potassium composition of small samples. *J. Anal. At. Spectrom.*, 26(2) :366–377.
- Wieser, M. E. and Schwieters, J. B. (2005). The development of multiple collector mass spectrometry for isotope ratio measurements. *International Journal of Mass Spectrometry*, 242(2-3) :97–115.
- Yobregat, E. (2017). *Les isotopes du strontium et du baryum dans le Système Solaire précoce*. PhD thesis, Université de Lyon.

Zhu, K., Moynier, F., Schiller, M., Alexander, C. M., Barrat, J.-A., Bischoff, A., and Bizzarro, M. (2021). Mass-independent and mass-dependent Cr isotopic composition of the Rumuruti (R) chondrites : Implications for their origin and planet formation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 293 :598–609.

Zhu, K., Moynier, F., Schiller, M., Wielandt, D., Larsen, K. K., van Kooten, E. M. M. E., Barrat, J.-A., and Bizzarro, M. (2020). Chromium Isotopic Constraints on the Origin of the Ureilite Parent Body. *The Astrophysical Journal*, 888(2) :126.

Annexe

	52Cr/54Cr mstat	±2 s.e.	52Cr/54Cr dyn	±2 s.e.	53Cr/54Cr mstat	±2 s.e.	53Cr/54Cr dyn	±2 s.e.
M.R. Chromite	35,4399343	0,000066	35,4403442	0,000116	4,02124894	0,000010	4,02128546	0,000010
M.R. Chromite	35,4400519	0,000069	35,4401117	0,000115	4,02125315	0,000011	4,02127184	0,000011
M.R. Chromite	35,4400086	0,000058	35,4401051	0,000096	4,02125585	0,000009	4,02127013	0,000009
M.R. Chromite	35,4401727	0,000068	35,4404717	0,000122	4,0212687	0,000011	4,02129792	0,000012
M.R. Chromite	35,440094	0,000055	35,4402924	0,000094	4,02126167	0,000009	4,02128594	0,000009
M.R. Chromite	35,4402466	0,000070	35,4404317	0,000119	4,02127502	0,000011	4,02128264	0,000011
M.R. Chromite	35,4400301	0,000076	35,440295	0,000128	4,02125234	0,000012	4,02129183	0,000012
Moyenne M.R. Chromite	35,4400769		35,4402931		4,02125938		4,02128368	
±2 s.d.	0,000210		0,000285		0,000019		0,000020	
AGV-1	35,4402116	0,00010809	35,4400886	0,000176	4,02127401	0,000016	4,02127575	0,000015
AGV-2	35,4401108	0,000081	35,4403999	0,000146	4,0212655	0,000014	4,02128302	0,000013
BCR-2	35,4400514	0,000092	35,4401906	0,000156	4,02125351	0,000014	4,02128827	0,000014
BHVO-2	35,4400699	0,000083	35,4402631	0,000139	4,02126158	0,000014	4,02126507	0,000014

Tableau 3.8 | Composition isotopique en chrome des standards terrestres pour les rapports normalisés au  $^{50}\text{Cr}/^{54}\text{Cr}$ . M.R. Chromite = Chromite de Merensky Reef.

	53Cr/52Cr mstat	±2 s.e.	53Cr/52Cr dyn	±2 s.e.	54Cr/52Cr mstat	±2 s.e.	54Cr/52Cr dyn	±2 s.e.
M.R. Chromite	0,11345652	0,0000002	0,11345549	0,00000027	0,02821178	0,00000010	0,02821101	0,00000016
M.R. Chromite	0,1134561	0,0000002	0,11345537	0,00000026	0,0282116	0,00000011	0,02821112	0,00000018
M.R. Chromite	0,11345631	0,0000002	0,11345621	0,00000023	0,02821167	0,00000009	0,02821144	0,00000015
M.R. Chromite	0,11345588	0,0000002	0,11345481	0,00000029	0,02821142	0,00000010	0,02821063	0,00000018
M.R. Chromite	0,11345611	0,0000002	0,11345557	0,00000023	0,02821155	0,00000008	0,02821119	0,00000015
M.R. Chromite	0,11345593	0,0000002	0,11345544	0,00000024	0,02821138	0,00000010	0,0282112	0,00000016
M.R. Chromite	0,11345606	0,0000002	0,11345547	0,00000032	0,02821164	0,00000012	0,02821087	0,00000020
Moyenne M.R. Chromite	0,11345613		0,11345548		0,02821157		0,02821107	
±2 s.d.	0,0000004		0,0000008		0,0000003		0,0000005	
AGV-1	0,113456	0,0000003	0,11345634	0,0000004	0,02821137	0,0000002	0,02821168	0,0000002
AGV-2	0,11345597	0,0000002	0,11345551	0,0000003	0,02821153	0,0000001	0,02821115	0,0000002
BCR-2	0,11345602	0,0000003	0,11345496	0,0000004	0,0282116	0,0000001	0,02821098	0,0000002
BHVO-2	0,11345619	0,0000002	0,11345584	0,0000003	0,02821165	0,0000001	0,0282115	0,0000002

Tableau 3.9 | Composition isotopique en chrome des standards terrestres pour les rapports normalisés au  $^{50}\text{Cr}/^{52}\text{Cr}$ . M.R. Chromite = Chromite de Merensky Reef.





## **Chapitre 4**

# **Mass-independent fractionation of chromium isotopes during the photo-oxidation of Chromium(III) in solution**

Ce chapitre fait l'objet d'un article soumis au journal *Environmental Science and Technology*.

## I. Introduction

The chemical pathways leading to the oxidation of innocuous trivalent chromium to carcinogenic and soluble hexavalent chromium have been extensively studied over the past years, the oxidation of Cr(III) by interaction with manganese oxides being considered as the most important mechanism [Bartlett and James (1988)] [Nriagu and Kabir (1995)] [Eary and Rai (1987)]. However, over the past two decades, the implication of free radicals produced by light irradiation under specific conditions has been also been considered as another viable mechanism [Zhang and Bartlett (1999)] [Zhang (2000)] [Cieřła et al. (2004)] [Dai et al. (2010)]. The role of dissolved oxygen has also been studied but was found to be negligible [Schroeder and Lee (1975)] or to have no effect in Cr(III) oxidation in soils [Eary and Rai (1987)].

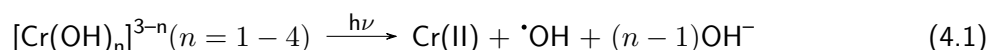
Zhang and Bartlett (1999) observed that, under acidic conditions ( $\text{pH} = 3.2 - 4.4$ ) and in the presence of Fe(III), measurable oxidation of Cr(III) occurred under Sun light or black light after several minutes of exposition. Later, the role of organic ligands in the photo-induced oxidation of Cr(III) was also investigated. Cieřła et al. (2004) established that radiations from a mercury lamp mimicking solar irradiations was able to initiate a photo-reduction of the  $[\text{Cr}^{\text{III}}\text{EDTA}(\text{OH})]^{2-}$  complex into a Cr(II) centre and EDTA radical. Under specific conditions ( $\text{pH} \geq 7$  and  $[\text{O}_2] > [\text{Cr}(\text{II})]$ ), this photo-reduction was followed by Cr(II) oxidation to Cr(VI). Finally, Dai et al. (2010) studied the photo-oxidation of Cr(III)-cit complex and of aqueous Cr(III) under xenon and mercury lamps. They reported that, for both species, the amount of Cr(VI) produced by photo-oxidation was measurable. The oxidation rate was much higher for Cr(III)-cit complexes (up to 90 % oxidation after 480 minutes of exposition under full light of a 500 W medium pressure mercury lamp at  $\text{pH} = 12$ ) than for aqueous Cr(III) (up to 13% after 480 minutes of exposition under full light of a 500 W medium pressure mercury lamp at  $\text{pH} = 12$ ).

The conditions required for the photo-induced oxidation of Cr(III) in contaminated waters can be provided in some environments such as the surroundings of tanneries sludge dumped in the open or areas irrigated by tannery effluents (neutral to slightly basic pH, Cr(III) in solution up to 40 mg/mL and daily solar irradiation of 5 kWh/m<sup>2</sup>) [Paul et al. (2014)] [Jamil et al. (2016)]. To our knowledge, the Cr isotope fractionation associated with photo-oxidation reactions has never been studied, and a specific isotope signature for this process could provide an efficient way of monitoring the chemical pathways of Cr(VI) in contaminated areas. Mass Independent Fractionation (MIF), leading to stable isotope fractionation driven by differences in nuclear structure (i.e., nuclear size, shape and nuclear spin) rather than by differences in mass between the isotopes [Bigeleisen (1996)] [Buchachenko

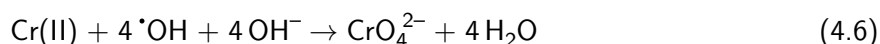
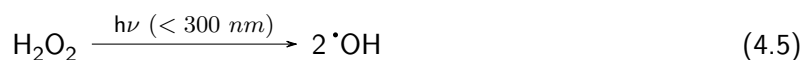
(1976)] is a possible mechanism associated with photochemical reactions. The rare occurrence of MIF documented in natural settings makes it a potentially powerful environmental tracer, avoiding the cons of mass-dependent fractionation which can is not necessarily specific enough to allow the reconstruction of chemical pathways in the environment [Zink et al. (2010)] [Jamieson-Hanes et al. (2012)].

$^{52}\text{Cr}$  possesses a magic number of neutrons ( $N = 28$ ) and hence has a very close nuclear shell leading to a stable and compact nucleus, as shown by spectroscopic studies [Heilig and Wendlandt (1967)] [Bruch et al. (1969)]. Indeed,  $^{52}\text{Cr}$  has a mean-square charge radius  $\langle r^2 \rangle$  at its minimum compared to neighboring Cr isotopes [Aufmuth et al. (1987)]. This characteristic implies that Cr isotopes might undergo mass-independent fractionation due to Nuclear Field Shift Effect, as observed by [Fujii et al. (2008)]. Moreover, among the four Cr isotopes, only one has an odd number of neutrons :  $^{53}\text{Cr}$ . This isotope is thus the only one having a non-zero nuclear spin ( $I = 3/2$ ) and an associated magnetic field. For this reason, Cr isotopes might also undergo mass-independent fractionation due to Magnetic Isotope Effect [Buchachenko et al. (2005)] [Buchachenko (2013)]. MIFs induced by a Nuclear Field Shift Effect (NFSE) are known to happen during redox reactions [Nomura et al. (1996)] [Schauble (2007)], whereas MIFs induced by Magnetic Isotope Effect (MIE) are known to happen during chemical reactions involving free radicals [Salikhov (1996)] [Buchachenko (2013)]. Those two aspects are characteristics of the Cr(III) photo-oxidation reaction, which made the occurrence of MIF worth investigating for this particular reaction.

The photo-oxidation pathway of aqueous Cr(III) has been described by Dai et al. (2010), beginning by a photo-induced inner-sphere electron transfer yielding  $\cdot\text{OH}$  and Cr(II) according to the following reaction :



Cr(II) is then considered as the precursor of Cr(VI), and  $\cdot\text{OH}$  as well as dissolved oxygen are the oxidizers leading to the transformation of Cr(II) into Cr(VI), according to reactions 2-6 :



Reaction 1 explains the positive correlation between the Cr(III) photo-oxidation rate and the pH of the solution. The role of pH was specifically investigated in this study as a mean constraining the advancement of the photo-oxidation reaction.

## II. Material and methods

### A. Material

All experiments were performed in Teflon Savillex Beakers, pre-washed with nitric, hydrochloric and hydrofluoric acids. To minimise procedural blank, all chemical preparation was performed in a clean lab (Laboratoire de Géologie de Lyon) under fume hood. For each step of the chemical procedure, we used ultrapure water (milliQ water) and Optima<sup>TM</sup> nitric and hydrochloric acids. Anion-exchange resin (AG1-X8 100-200) was purchased from Eichrom. Polypropylene chromatography columns 2 mL bed volume were purchased from BioRad. Concentration measurements of samples and column calibration were done on an ICAP<sup>TM</sup> RQ ICP-MS (Thermo Scientific). A TMS Triton<sup>TM</sup> was used for isotopic measurements at the Laboratoire de Géologie de Lyon.

The Cr(III) solution was obtained from Alpha Aesar<sup>TM</sup> chromium standard solution (1000 ppm) in 5% HCl. For each experiment, 200  $\mu$ L of standard solution was evaporated at 120 °C and then taken up in 20 mL of milliQ water. The pH initial value of the solution is of utmost importance as it has a great influence on the oxidation rate of Cr(III) compounds [Cieřla et al. (2004)] [Dai et al. (2010)]. To test possible mass-independent isotope variations at different percentages of oxidized Cr(III), the initial pH was adjusted using a solution of NH<sub>3</sub> 13.3N (Optima<sup>TM</sup> grade) from Thermo Fischer Scientific to pH values between 7 and 11. For experiments starting at acidic pH, the adjustment was done with a solution of 6 N nitric acid. The pH value was measured with an accumet AE6 multimeter from Fischer Scientific with a three-point calibration.

### B. Photo-oxidation experiments

A 1000 W Xenon Arc Lamp from Newport Instruments<sup>TM</sup> was used as light source, generating a sun-like emission spectrum to produce Cr(III) oxidation starting from a standard solution in acid or alkaline conditions but in the absence of an organic ligand such as citrate as used in Dai et al. (2010). The aqueous Cr(III) solution was placed into a 60 mL beaker, whose diameter was identical to the irradiated zone. The solution was homogenized using a magnetic stirring bar during irradiation. To keep a constant temperature during the experiments and prevent any evaporation of the solution due to the heat emitted by the lamp, the beaker was placed into an ice-bath during the whole irradiation procedure. The irradiation experiment was performed inside a fume hood. To avoid any possible

interference of ceiling light or sunlight, the hood door was covered with Al foil. The experimental setup is depicted in Figure 4.1.

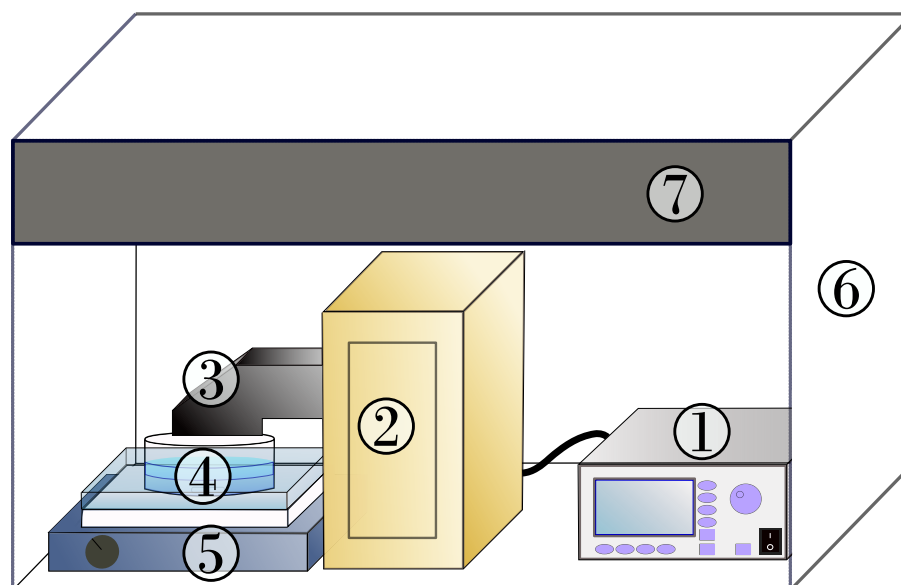


Figure 4.1 | Schematic setup for Cr(III) photo-oxidation experiments. (1) UV lamp power supply. (2) UV lamp housing. (3) Mirror. (4) Cr(III) solution in ice-bath. (5) Magnetic stirring system. (6) Fume hood with extraction. (7) Al foil cover.

### C. Cr species separation by ion-exchange chromatography

The remaining reagent (trivalent chromium) and newly formed product (hexavalent chromium) were immediately separated with anion-exchange chromatography after the irradiation phase. The chemical purification process was adapted from Basu (2013) and described in Table 4.1.

	Eluent	Volume
AG 1X8 100-200 mesh		2 mL
Cleaning	HCl 6N	10 mL
	H <sub>2</sub> O milliQ	10 mL
	HNO <sub>3</sub> 6N	10 mL
Conditioning	H <sub>2</sub> O milliQ	10 mL
	H <sub>2</sub> O milliQ	10 mL
Loading	H <sub>2</sub> O milliQ	2 mL
Elution of Cr(III)	H <sub>2</sub> O milliQ	20 mL
Elution of Cr(VI)	HNO <sub>3</sub> 6N	20 mL

Tableau 4.1 | Protocole for Cr(III) and Cr(VI) separation. Adaptated from Basu (2013).

The purification process was highly pH-dependent and needed to be performed at pH values between 3.5 and 5. At these pH values, Cr(III) ions exist mainly as CrOH<sup>2+</sup> and Cr<sup>3+</sup>, with minor Cr(OH)<sub>2</sub><sup>+</sup>, and thus are not adsorbed on the anion-exchange resin. The Cr(VI) ions are present as HCrO<sub>4</sub><sup>-</sup> with minor CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> and are thus adsorbed on the resin, while the Cr(III) ions is directly

eluted through the column. The addition of 6 N HNO<sub>3</sub> leads to the reduction of Cr(VI) species into Cr(III) and their elution in Cr<sup>3+</sup> form (100% yield). The addition of a small amount of 6N HNO<sub>3</sub> (between 5 and 15 µL in the 20 mL of the batch solution) to perform the acidification before the purification process when needed did not seem to influence neither the redox equilibrium nor the isotopic equilibrium (data not shown). The percentage of recovery of the purification process was close to 100% for both Cr forms. This was an important condition to ensure that no mass-independent fractionation is induced during the purification process.

#### D. Determination of the mass independent isotopic variations in Cr(III) and Cr(VI)

The mass independent isotopic variations were measured on TIMS using a protocol adapted from [Trinquier \(2005\)](#). Two µg of Cr was loaded on a zone refined rhenium filament, with a mixture of 4 % (wt/wt) Si gel (1.8 µL), 1500 ppm boric acid (1 µL) and 1000 ppm Al solution (0.7 µL). The measurement was performed in single filament mode, and the filament heated to 1300°C to reach a <sup>52</sup>Cr ion beam of 8.10<sup>-11</sup> - 12.10<sup>-11</sup> A. The filament temperature was systematically determined by a digital pyrometer. Isobaric interferences from <sup>50</sup>Ti, <sup>50</sup>V and <sup>54</sup>Fe were monitored during the measurements by measuring the signal emitted at masses <sup>48</sup>Ti, <sup>51</sup>V and <sup>56</sup>Fe. For each sample, at least 50 blocks of 16 cycles (with an integration time of 8 second each) were obtained. Each isotopic ratio was measured on 3 lines, and the final ratio is the mean of the three lines (see Table 4.2). Instrumental mass dependent fractionation was corrected using an exponential law [[Lugmair and Shukolyukov \(1998\)](#)]. We chose to perform the correction using the <sup>50</sup>Cr/<sup>54</sup>Cr as the normalization ratio because MIFs are most likely to impact <sup>52</sup>Cr and <sup>53</sup>Cr isotopes, for the reasons described in the introduction. The external reproducibility for the measurement method was 3.5 ppm.amu<sup>-1</sup> for <sup>52</sup>Cr/<sup>54</sup>Cr and 6.5 ppm.amu<sup>-1</sup> for <sup>53</sup>Cr/<sup>54</sup>Cr.

Line/Faraday collector	L3	L2	L1	C	H1	H2	H3
1	<sup>50</sup> Cr	51	<sup>52</sup> Cr	<sup>53</sup> Cr	<sup>54</sup> Cr	55	56
2	49	<sup>50</sup> Cr	51	<sup>52</sup> Cr	<sup>53</sup> Cr	<sup>54</sup> Cr	55
3	48	49	<sup>50</sup> Cr	51	<sup>52</sup> Cr	<sup>53</sup> Cr	<sup>54</sup> Cr

Tableau 4.2 | Beam Setting

### III. Results and discussions

#### A. Oxidation of Cr(III)

The production of Cr(VI) was observed with an initial Cr(III) concentration of 192  $\mu\text{mol/L}$  and under irradiation from the 1000 W Xenon lamp (Figure 2). The control solution kept in the dark revealed no Cr(VI) production after 2 days (data not shown). At  $\text{pH} = 4.5$ , we observed an increase of Cr(VI) between 0 and 20 minutes, before it reached steady state between at least 20 and 70 minutes (Figure 2). Each experiment was duplicated and showed similar results. The initial increase in Cr(VI) was quasi linear during the 5 first minutes ( $r^2=0.88$ ), with a reaction rate of  $k_{obs} = 0.075 \mu\text{mol}\cdot\text{min}^{-1}$ . This rate constant is higher than the rate observed by Dai et al. (2010) who obtained a constant rate of oxidation of approximately  $0.010 \mu\text{mol}\cdot\text{min}^{-1}$  under exposition of a  $100 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  Cr(III) solution at  $\text{pH} = 6$  to 10 under a 500 W medium pressure mercury lamp at  $25^\circ\text{C}$ . The difference between the observed oxidation rates might be due to the use of a more powerful lamp (1000 W instead of 500 W, with light intensity of  $33.1 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$  in our study instead of  $20.1 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) used in our experiments. However, Dai et al. (2010) also noticed that the use of Xenon lamp instead of mercury lamp reduced by 4-20 times the reaction rates. These dissimilarities can also be caused by other differences in experimental setup (such as the use of a larger irradiation surface and a shallower container for the solution).

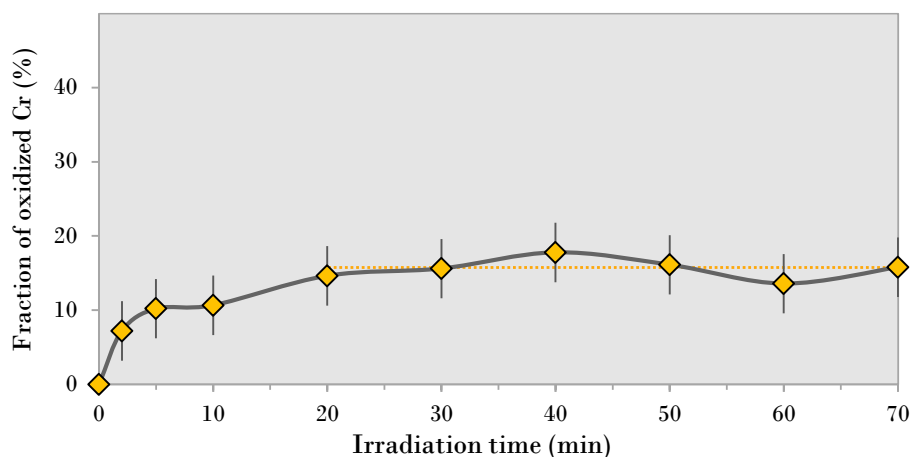


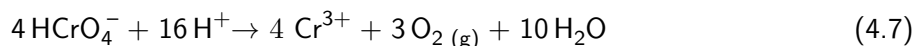
Figure 4.2 | Fraction of photo-produced Cr(VI) under full light of a 1000 W Xenon lamp at  $\text{pH} = 4.5$  and  $T = 25^\circ\text{C}$ . Cr(III) initial concentration was  $192 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

#### B. Equilibrium and reduction of Cr(VI)

A steady-state was reached before all the Cr(III) was oxidized to Cr(VI) and this suggests the presence of reduction back-reaction. When the rate of the reduction balanced the reaction generating Cr(VI), the concentration of Cr(VI) in solution should no longer vary. Photo-induced reduction of



Cr(VI) in absence of any organic acids or semiconductors was documented by Wang et al. (2008), who suggested that such a reaction was favorable at lower pH and proposed a mechanism in acidic conditions :



During the photo-oxidation reaction, a decrease in pH was observed, starting from 4.5 at the beginning of the reaction to 3.8 after 20 minutes of reaction. The acidification of the solution could have favoured the photo-reduction reaction [Wang et al. (2008)] as well as raised the reduction potential, promoting Cr(VI) reduction based on energetics [Dai et al. (2010)].

When photo-oxidation reactions started with a more basic pH, equilibrium was reached after a longer irradiation time. For example, a photo-oxidation reaction started at pH = 10 reached equilibrium after 60 minutes of irradiation, with a final pH of 3.9. This observation also suggests that the reduction back-reaction was favored at low pH.

### C. Equilibrium mass-independent fractionation

The isotopic composition of each sample, corrected from mass-dependent fractionations, was defined using the  $\mu$ -notation as followed :

$$\mu^i \text{Cr} = \left[ \frac{({}^i\text{Cr}/{}^{54}\text{Cr})_{\text{sample}}}{({}^i\text{Cr}/{}^{54}\text{Cr})_{\text{Alpha Aesar standard}}} - 1 \right] \times 10^6 \quad (4.8)$$

with  $i = 52$  or  $53$ .

Thus, the  $\mu$ -value was defined as the difference of isotopic composition between the Alpha Aesar<sup>TM</sup> Cr(III) standard solution and the remaining reagent or newly formed product by the photo-oxidation reaction. All the data acquired during the experiments are reported in Table 4.3.

The isotope compositions of the remaining Cr(III) and the newly formed Cr(VI) at steady state after a 40 minutes and 50 minutes irradiation of a solution of aqueous Cr with initial Cr(III) = 192  $\mu\text{mol.L}^{-1}$  and pH = 4.5 at 25°C are displayed in Figure 4.3. The Cr isotope composition of both Cr(III) and Cr(VI) are similar for 40 minutes and 50 minutes irradiation. The magnitude of the isotope fractionation measured was well above instrumental error, with a mean value of  $\mu^{52}\text{Cr} = 72.4 \pm 7.0$  ppm and  $\mu^{53}\text{Cr} = 56.0 \pm 6.5$  ppm for Cr(VI), and  $\mu^{52}\text{Cr} = -13.7 \pm 7.0$  ppm and  $\mu^{53}\text{Cr} = -13.4 \pm 6.5$  ppm for Cr(III). The calculation of the bulk isotopic composition based on the isotopic compositions of the remaining reagent and of the product, and their fractions, returned the initial isotopic composition of the Alpha Aesar<sup>TM</sup> standard (mean value of  $\mu^{53}\text{Cr} = 0.8 \pm 7.0$  ppm and

Irradiation time (min)	pH before irradiation	pH after irradiation	Fraction of oxidized Cr(III) (%)	$\mu^{52}\text{Cr}$	$\mu^{53}\text{Cr}$ (ppm)	$\mu^{52}\text{Cr}$	$\mu^{53}\text{Cr}$
				(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)
				remaining Cr(III)		newly produced Cr(VI)	
2	4,5	4,1	7,20	$0,6 \pm 7,0$	$-0,2 \pm 6,5$	$5,6 \pm 8,6$	$3,2 \pm 11,5$
5	4,5	4,1	10,20	$4,2 \pm 7,0$	$-5,8 \pm 6,5$	$26,7 \pm 7,0$	$14,8 \pm 8,3$
10	4,5	3,9	10,65	$-7,0 \pm 7,0$	$-10,1 \pm 6,5$	$33,6 \pm 11,4$	$16,6 \pm 16,2$
20	4,5	3,8	14,62	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.
30	4,5	3,6	15,60	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.
40	4,5	3,5	17,78	$-9,5 \pm 7,0$	$-13,1 \pm 6,5$	$68,7 \pm 7,0$	$56,2 \pm 6,5$
50	4,5	3,5	16,12	$-18,0 \pm 7,0$	$-13,6 \pm 6,5$	$76,0 \pm 7,0$	$55,8 \pm 6,5$
60	4,5	3,4	13,57	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.
70	4,5	3,3	15,79	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.

Tableau 4.3 | Production of Cr(VI) under full light of a 1000 W Xenon lamp at  $T = 25^\circ\text{C}$  and associated mass-independent fractionation. Cr(III) initial concentration was  $192 \mu\text{mol.L}^{-1}$ . The initial pH was 4.5. n.m. = non-measured.

$\mu^{53}\text{Cr} = -1.6 \pm 6.5 \text{ ppm}$  (Table 4.4).

Fraction of oxidized Cr(III) (%)	$\mu^{52}\text{Cr}$	$\mu^{53}\text{Cr}$	$\mu^{52}\text{Cr}$	$\mu^{53}\text{Cr}$	$\mu^{52}\text{Cr}$	$\mu^{53}\text{Cr}$
	remaining Cr(III)		newly produced Cr(VI)		calculated bulk	
16.9	$-13.7 \pm 7.0$	$-13.4 \pm 6.5$	$72.4 \pm 7.0$	$56.0 \pm 6.5$	$0.8 \pm 7.0$	$-1.6 \pm 6.5$

Tableau 4.4 | Mean isotopic values at equilibrium after 40 and 50 minutes of irradiation under full light of a 1000 W Xenon lamp at  $\text{pH} = 4.5$  and  $T = 25^\circ\text{C}$ . Cr(III) initial concentration was  $192 \mu\text{mol.L}^{-1}$ .

The plot of  $\mu^{52}\text{Cr}$  vs  $\mu^{53}\text{Cr}$  displayed a linear correlation ( $r^2=0.99$ ) with a slope of  $0.80 \pm 0.14$  as shown in Figure 4.3. The expected relationship between  $\mu^{52}\text{Cr}$  and  $\mu^{53}\text{Cr}$  for a MIF produced by the Nuclear Field Shift was calculated using the following equation [Fujii et al. (2006)] :

$$\mu_{NFS}^{m_i}\text{Cr} = \left( \delta \langle r^2 \rangle_{m_{54}, m_i} - \frac{m_{50}(m_i - m_{54})}{m_i(m_{50} - m_{54})} \times \delta \langle r^2 \rangle_{m_{54}, m_{50}} \right) \times a \quad (4.9)$$

with  $i = 52$  or  $53$ .  $m_i$  being the mass of isotope  $i$ ,  $\mu_{NFS}^{m_i}\text{Cr}$  being the isotopic variation caused by a NFSE on isotope  $i$ ,  $\delta \langle r^2 \rangle_{m_{54}, m_i}$  being the difference in mean-square charge radius between the isotopes  $^{54}\text{Cr}$  and  $^i\text{Cr}$  and  $a$  an adjustable constant. The values of  $\delta \langle r^2 \rangle$  were taken from Fricke et al. (1995).

The comparison of the linear correlation between our data and the mass-dependent fractionation line revealed that the measured fractionation was indeed the result of a mass independent isotope effect rather than an imperfect correction for mass dependent effect, as would have been observed if the exponential law did not fully account for instrumental or natural mass fractionation (e.g., Bourdon and Fitoussi (2020)). The good agreement between the linear correlation among our data

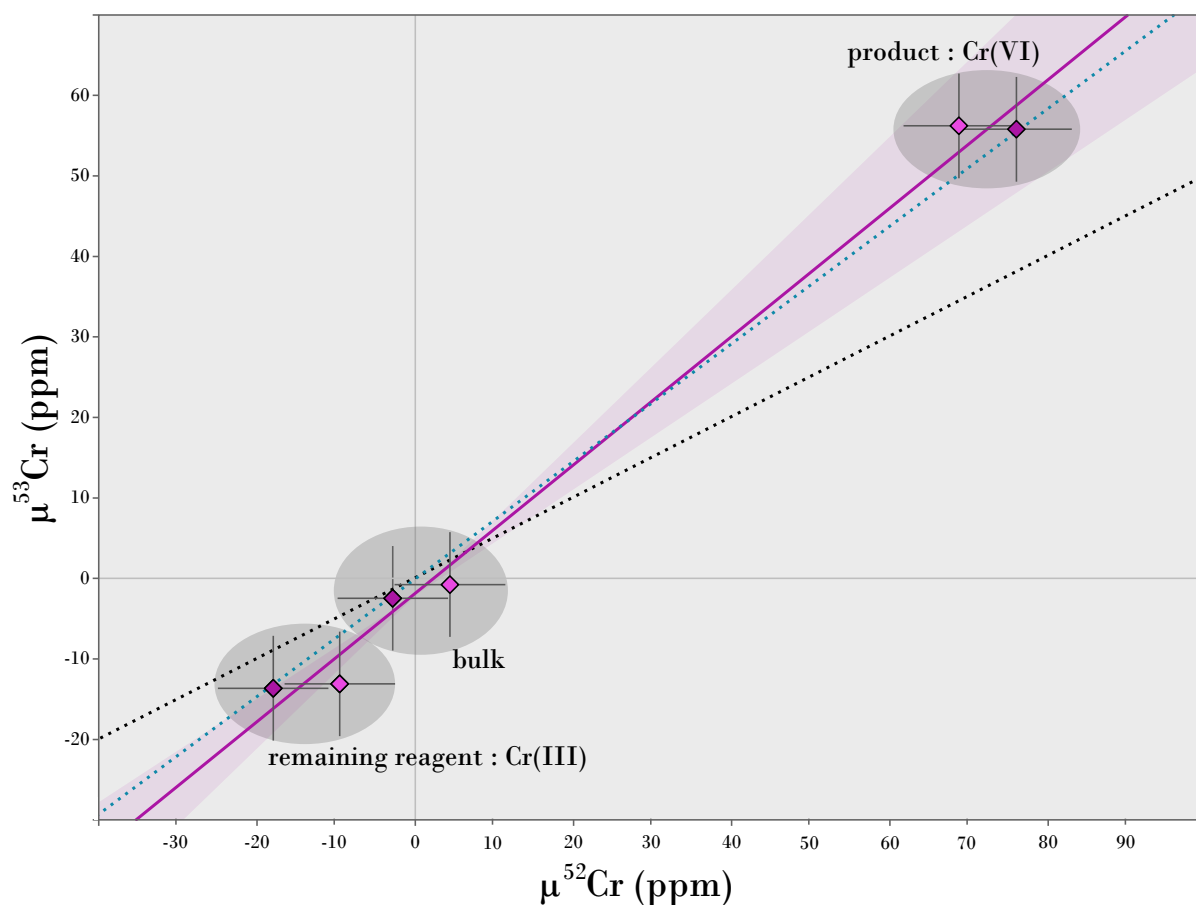


Figure 4.3 | Isotopic composition measured on the product of the photo-oxidation (Cr(VI)) and its remaining reagent (Cr(III)). The bulk isotopes budget was calculated using mass-balance equations. Purple points are for the 50 minutes reaction ; pink point are for the 40 minutes reaction. The straight purple line is the associated linear correlation, which has a fitting coefficient  $r^2 = 0.99$  and a slope of  $0.80 \pm 0.14$ . The blue dotted line is the theoretical correlation associated with a nuclear field shift Effect (slope = 0.73) [Fujii et al. (2006)] [Fricke et al. (1995)]. The black dotted line is the mass-dependent fractionation line (slope = 0.50).

and the theoretical NFS fractionation line are consistent with a nuclear field shift effect as the most probable cause for the observed fractionation.

Moreover, these interpretations are supported by two additional arguments. First, the nuclear field shift is the only identified cause for MIF in equilibrium conditions [Schauble (2007)]. Second, due to the NFS, s-electrons are most strongly bound to smaller isotopes, whereas p, d and f-electrons, screened by s-electrons, are indirectly stabilized around larger nuclei [Schauble (2007)]. In our study, the photo-oxidation reaction of Cr(III) into Cr(VI) causes to the loss of 3d electrons, which should theoretically lead to a preferential reaction of the smaller nuclei (i.e.  $^{52}\text{Cr}$  and  $^{53}\text{Cr}$ ). Our data show that Cr(VI) has large positive  $\mu^{52}\text{Cr}$  and  $\mu^{53}\text{Cr}$  anomalies, which is consistent with a preferential reaction of the small nuclei as predicted by the NFS theory.

The magnetic isotope effect can be ruled out as a cause for this MIF as it would have caused only a variation in the  $^{53}\text{Cr}$  isotope, with no effect on the  $^{52}\text{Cr}$  isotope. Moreover, MIE only causes kinetic

fractionation [Buchachenko (1995)], whereas the observed MIF is an equilibrium fractionation.

#### D. Effect of pH on mass-independent fractionation

In order to investigate the effect of pH, the isotope composition of the remaining Cr(III) and photo-produced Cr(VI) for an irradiation time of 50 minutes, 60 minutes and 70 minutes with an initial pH of 10 and at 25°C was also analyzed (Table 4.5).

Irradiation time (min)	pH before irradiation	pH after irradiation	Fraction of oxidized Cr(III) (%)	$\mu^{52}\text{Cr}$	$\mu^{53}\text{Cr}$	$\mu^{52}\text{Cr}$	$\mu^{53}\text{Cr}$
				(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)
				remaining Cr(III)		newly produced Cr(VI)	
5	10	9,5	4,84	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.
10	10	8,1	6,87	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.
50	10	4,1	81,30	$1,1 \pm 7,0$	$-2,0 \pm 6,5$	$2,1 \pm 7,0$	$-3,0 \pm 6,5$
60	10	3,9	88,85	$-0,3 \pm 7,0$	$-2,3 \pm 6,5$	$6,6 \pm 7,0$	$2,3 \pm 6,5$
70	10	3,9	89,39	$-2,3 \pm 7,0$	$-7,6 \pm 6,5$	$5,7 \pm 7,0$	$0,8 \pm 6,5$

Tableau 4.5 | Production of Cr(VI) under full light of a 1000 W Xenon lamp at  $T = 25^\circ\text{C}$  and associated mass-independent fractionation. Cr(III) initial concentration was  $192 \mu\text{mol.L}^{-1}$ . The initial pH was 10. n.m. = non-measured.

After 60 minutes of irradiation, the reaction reached equilibrium as indicated by the constant fraction of oxidized Cr(III) at 60 and 70 minutes. However, no mass independent fractionation was observed within error (Table 4.5).

The field shift leads to an isotope effect because of the modification of the electron binding energy ( $\delta E_{fs}$ ) due to isotopic differences in nuclear size and shape, but also to the differences of electron density at the nucleus between reagent and product [Bigeleisen (1996)]. The nuclear field shift effect during the photo-oxidation reaction is thus dependent on the differences in  $\delta E_{fs}$  between the reagent and the product of the reaction. In the second set of experiments yielding no resolvable MIF, the most abundant species is  $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$  while under more acidic conditions the major species is  $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ . The main Cr(VI) species in both set of experiments is  $\text{HCrO}_4^-$  (with minor  $\text{CrO}_4^{2-}$ ). Thus, the difference between the two experiments must be in the speciation of Cr(III). The  $\text{HCrO}_4^-$  specie is characterized by a +VI oxidation state, with a tetrahedral coordination and Cr-O double bounds, while both Cr(III) species are octahedral with  $\text{H}_2\text{O}$  or  $\text{OH}^-$  ligand. We contend that the net effect of these differences is that the electron density at the Cr nucleus are rather similar for  $\text{HCrO}_4^-$  and  $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$  while they are sufficiently distinct between  $\text{HCrO}_4^-$  and  $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ , with a lower contact density for  $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ . As shown by Schauble (2007), this should result in an enrichment in  $^{52}\text{Cr}$  and  $^{53}\text{Cr}$  in the species with a larger contact density ( $\text{HCrO}_4^-$ ). Thus, the MIF is mainly driven by the difference by in the combination of the properties of ligands, coordination and redox state. Our observations suggest the strong specificity of MIF for transition metals such as Cr, which could be

an enormous advantage for isotope tracing of specific reactions. A hint of this specificity was already obvious in some experiments of [Fujii et al. \(2006\)](#) who had shown that the presence of MIF in Mo and Ru isotopes depended on the normality of the acids used in the solvent extraction experiments.

### E. Kinetic effects on mass independent fractionation

The isotope composition of Cr(III) and Cr(VI) before reaching steady state show that the isotopic equilibrium was not reached for intermediate times. Indeed, for the 5 minute irradiation, both Cr(III) and Cr(VI) are less fractionated that what is observed once isotope and chemical equilibrium after 40 or 50 minutes of irradiation (Figure 4.4).

After 5 minutes of irradiation starting at pH = 4.5, the final pH value was 4.1, and both Cr(III) and Cr(VI) were fractionated (Table 4.3), whereas after 60 minutes of irradiation starting at pH = 10.0, chemical equilibrium was reached, the final pH value was 3.9 but there was no resolvable isotope fractionation between Cr(III) and Cr(VI). If final pH were the only factor controlling mass independent fractionation in our study, one should have observed the isotope fractionation between product and reagent measured after 60 minutes of irradiation with an initial pH of 10. Thus, before reaching chemical equilibrium a kinetic effect must also influence the isotopic composition of Cr(III) and Cr(VI).

The isotope composition of Cr(III) and Cr(VI) after 5 minute irradiation is consistent with the theoretical nuclear field shift effect fractionation line, indicating a kinetic isotopic fractionation driven by a nuclear field shift effect. Such kinetic isotopic fractionation has already been observed by [Basu et al. \(2014\)](#) on uranium isotopes and by [Zheng and Hintelmann \(2010\)](#) on mercury isotopes.

To explain this phenomenon, one has to look into the reaction intermediate. During the photo-oxidation reaction, Cr(III) is first reduced to Cr(II) before being oxidized to Cr(VI), as described by reaction 4.1 in [[Dai et al. \(2010\)](#)]. For the whole range of pH, Cr(II) exists either as  $\text{Cr}^{2+}$  or as  $\text{CrOH}^+$  form, meaning that it will be eluted from the separation column as positive species, along with Cr(III). The electronic configuration of all oxidation states of Cr are as follows : Cr(II) :  $[\text{Ar}]3d^4$ , Cr(III) :  $[\text{Ar}]3d^3$  and Cr(VI) :  $[\text{Ar}]$ .

The reduction of Cr(III) to Cr(II) implies the gain of one d-electron. The nuclear field shift theory indicates that large isotopes should be enriched in the species with the lowest number of p, d and f electrons [[Schauble \(2007\)](#)]. Therefore, Cr(II) should be enriched in larger Cr isotopes :  $^{50}\text{Cr}$  and  $^{54}\text{Cr}$ . The subsequent oxidation of Cr(II) into Cr(VI) should then lead to a smaller enrichment in  $^{52}\text{Cr}$  and  $^{53}\text{Cr}$ , leading to a smaller amplitude for the isotope fractionation between the reagent (Cr(III) fraction) and the product (Cr(VI) fraction).

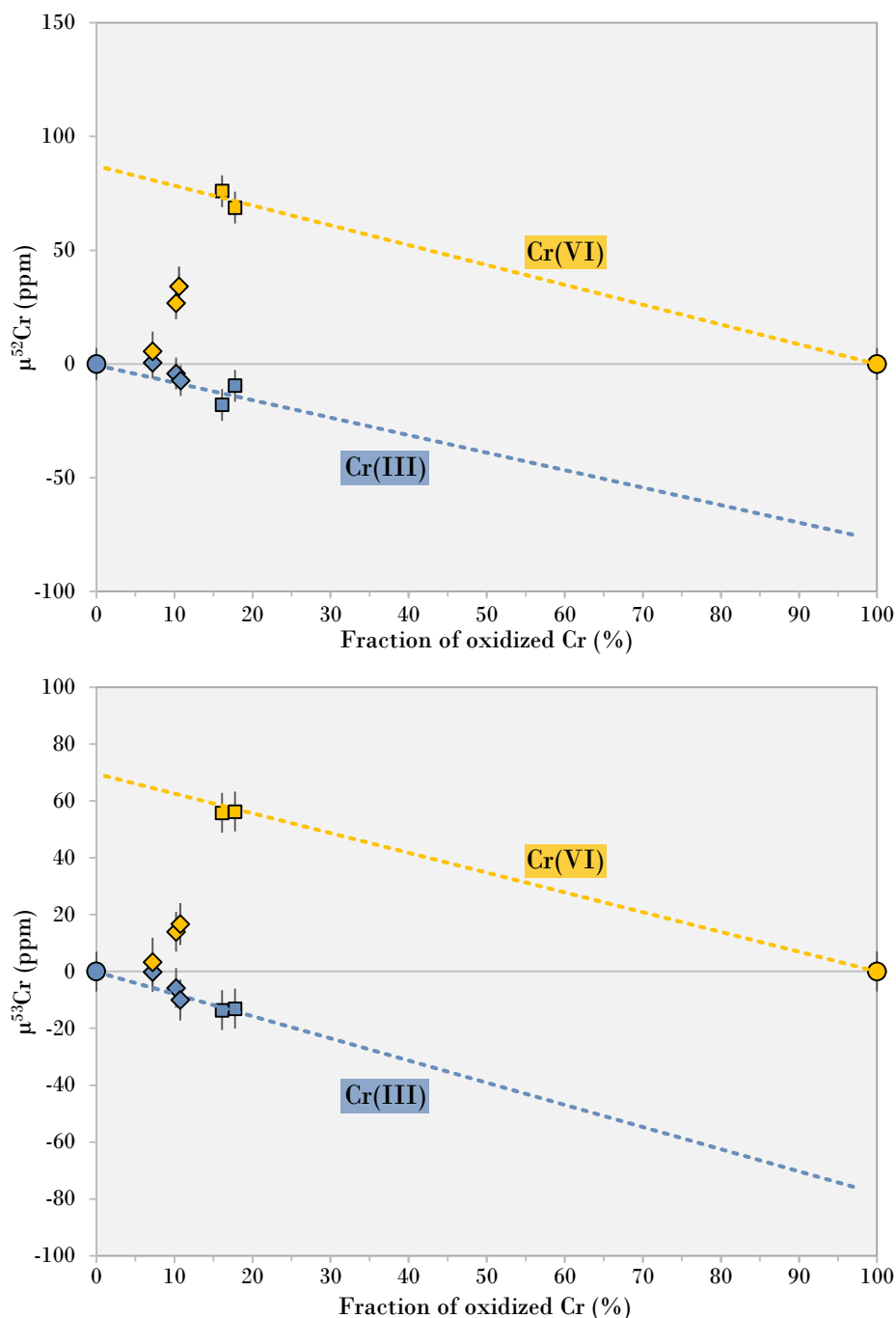


Figure 4.4 | Isotopic composition measured on the product of Cr photo-oxidation (Cr(VI)) and its remaining reagent (Cr(III)). Irradiation was done under full light of a 1000 W Xenon lamp at pH = 4.5 and  $T = 25^\circ\text{C}$ . Cr(III) initial concentration was  $192 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . The dotted lines correspond to the theoretical isotopic composition at chemical and isotopical equilibrium. The squares correspond to compositions measured at equilibrium. The diamonds to compositions measured before steady state was reached.

#### IV. Conclusions and implications

Our photo-oxidation experiments of Cr(III) by xenon lamp produced a measurable MIF of Cr isotopes with positive anomalies in  $^{52}\text{Cr}$  and  $^{53}\text{Cr}$  in the oxidized species. The relative magnitude

of  $\mu^{52}\text{Cr}$  and  $\mu^{53}\text{Cr}$  are consistent with a nuclear field shift effect arising from non linear variations in the nuclear charge radius. The mass-independent fractionation showed a strong dependence on pH, which must be due to the differences in electron density at nucleus between the various Cr(III) species in solution. A kinetic fractionation driven by the nuclear field shift effect was also observed in samples before reaching chemical equilibrium.

It is commonly thought that the main pathway for Cr (III) oxidation in the soils and groundwater is due to the presence of  $\text{MnO}_2$  (e.g. Liang et al. (2021)). However, in surface environments such as the continental areas, photic zone of the oceans or the atmosphere [Djouider (2020)], the role of photo-oxidation may be more important but little investigated [Dai et al. (2010)] [Liang et al. (2021)]. In this study, we have demonstrated the existence of a mass independent fractionation taking place during Cr(III) photo-oxidation with a degree of fractionation depending on Cr speciation. This study does not demonstrate the specificity of the MIF for identifying a particular oxidation reaction. Yet, this new type of isotope fingerprint which reacts to a different mechanism compared with mass dependent fractionation may prove extremely useful when deciphering MDF signals that are not so specific. For example, Saad et al. (2017) have shown that Cr mass dependent fractionation may be produced by dissolution reactions in the presence of organic ligands without involving redox reactions. Thus, the Cr MDF signal commonly interpreted as a proxy for redox variations in the oceans (e.g. Frei et al. (2009)) may be in fact quite sensitive to other types of reactions. By introducing another dimension to Cr isotope tracing, the existence of MIF for Cr isotopes during a photochemical reaction may in the long term broaden the applications of Cr isotopes (and possibly also other metal isotopes) as geochemical tracers.

### **Acknowledgements :**

We gratefully acknowledge ANR project LABEX LIO (ANR-10-LABX-0066) and CEFIPRA (Project no. 6109-1) for financial support.

## V. Compléments sur les procédures

### A. Protocole de séparation du chrome trivalent et hexavalent

L'efficacité de la chimie de séparation repose sur la spéciation de Cr(III) et Cr(VI) : en effet, le Cr(III) doit former un ion positif afin de ne pas être retenu sur la résine et de s'écouler directement hors de la colonne. Le Cr(VI) quant à lui doit se trouver sous forme d'ion négatif, afin d'être retenu par la résine. C'est la réduction du Cr(VI) en Cr(III), induite par l'ajout d' $\text{HNO}_3$  6N, qui permet sa conversion en ion positif et son écoulement hors de la colonne.

Le pH auquel est effectué le chargement sur la colonne a un impact sur le rendement de la chimie. Afin d'établir le pH optimal de chargement, des tests de séparation des ions Cr(III) et Cr(VI) ont été réalisés. Les ions Cr(III) proviennent de la solution de standard de chrome Alpha Aesar<sup>TM</sup>. Les ions Cr(VI) sont issus de la dissolution de dichromate de potassium dans de l'eau milliQ. Plusieurs solutions de 2 mL contenant uniquement du Cr(III), un mélange de Cr(III) et Cr(VI) et uniquement du Cr(VI) sont passées au travers de la colonne contenant 1.8 mL de résine AG 1X8 100-200 afin d'évaluer le rendement total de l'élué à pH = 5 (Figure 4.5).

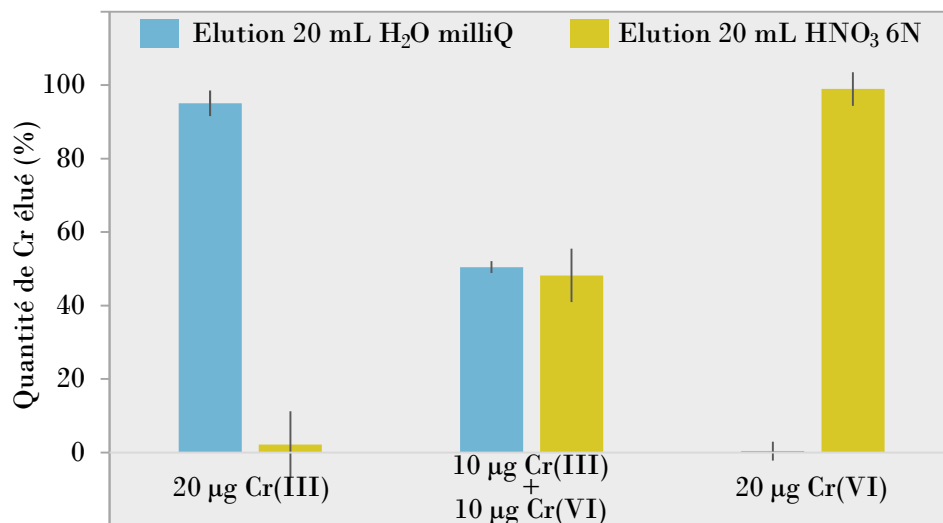


Figure 4.5 | Rendements de la colonne de séparation du Cr(III) et du Cr(VI) pour un chargement à pH = 5.

Un chargement effectué à pH = 5 permet une séparation optimale des deux espèces du Cr en solution et un rendement proche de 100 % pour l'élué de celles-ci. C'est également le pH de l'eau milliQ avec laquelle est effectuée l'élué du Cr(III). A cette valeur de pH, le chrome trivalent se trouve principalement sous sa forme  $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$  tandis que le chrome hexavalent se trouve principalement sous sa forme  $\text{HCrO}_4^-$  (voir diagramme de distribution des espèces de Cr(III) et Cr(VI) en Figure 4.6). Pour des pH très faibles, le Cr(VI) se trouve sous forme neutre et ne sera donc pas accroché par la résine anionique. Pour des pH élevés, le Cr(III) se trouvera sous forme chargée



négativement et ne s'écoulera pas lors de l'éluion supposée du Cr(III).

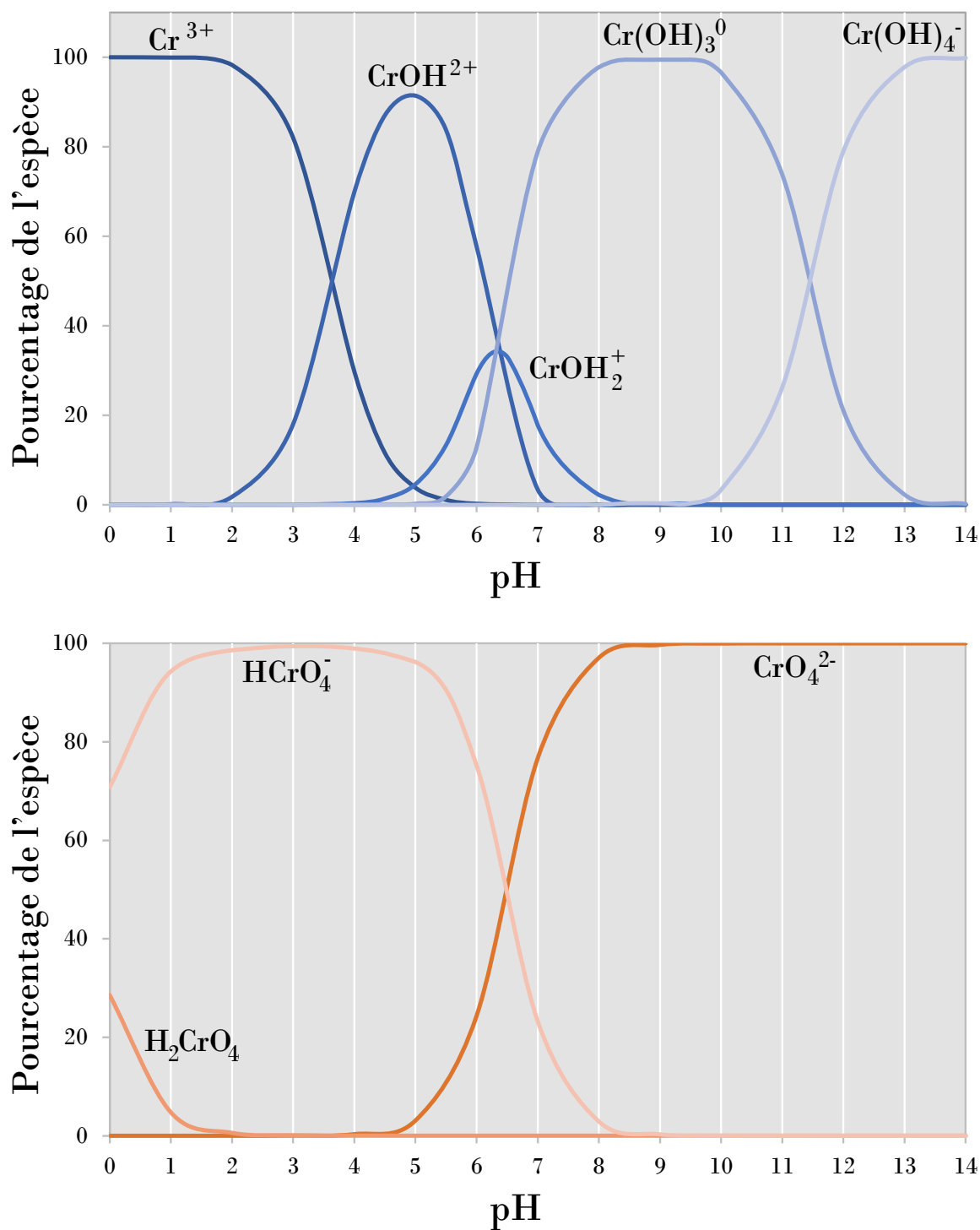


Figure 4.6 | Distribution des espèces de Cr(III) et Cr(VI) selon le pH, pour  $[\text{Cr}] = 200 \mu\text{mol/L}$ . Réalisé avec Visual MINTEQ 3.1.

## B. Mesure des rendements de la réaction d'oxydation au spectromètre de masse ICP-MS iCAP Q

Une fois l'irradiation réalisée et le Cr(III) et Cr(VI) séparés, les rendements de la réaction de photo-oxydation sont mesurés au spectromètre de masse à plasma à couplage inductif ICP-MS iCAP Q<sup>TM</sup> Thermo-Scientifique. Le Cr(III) n'ayant pas réagi et le Cr(VI) issu de la réaction de photo-oxydation sont évaporés et repris en HNO<sub>3</sub> 0.5N. Ils sont ensuite introduits dans l'instrument accompagnés d'un standard interne (le rhodium) permettant d'en corriger la dérive instrumentale. La séparation en masse est permise par le quadripôle, constitué de quatre tiges métalliques auxquelles sont appliqués des potentiels variables qui vont influencer la trajectoire des ions en son sein. Seules les masses 52 et 53 du chrome sont utilisées afin de déterminer la concentration totale de l'échantillon en chrome. En effet les masses 50 et 54 du chrome peuvent être impactées par des interférences isobares et présence de titane, vanadium ou fer dans la solution. De plus, afin de s'affranchir des interférences poly-atomiques possibles (sur <sup>52</sup>Cr : <sup>40</sup>Ar + <sup>12</sup>C; sur <sup>53</sup>Cr : <sup>40</sup>Ar + <sup>13</sup>C) la cellule de collision est utilisée lors de la mesure. L'utilisation de l'hélium, gaz inerte, permet de supprimer toutes les interférences poly-atomiques par collision entre les atomes d'hélium et les molécules au sein de la cellule, causant leur fragmentation. Cette méthode de mesure s'accompagne cependant d'une perte d'intensité du signal, en causant une perte d'énergie des atomes de chrome collisionnant un atome d'hélium durant la traversée de la cellule. La conversion du signal mesuré sur le spectromètre (exprimé en coups par secondes) en concentration élémentaire s'effectue via la mesure de solution élémentaires de concentrations connues en début et fin de la séquence de mesure (établissement de droite d'étalonnage). De plus, la mesure régulière de blancs au cours d'une séquence de mesure permet de calculer la limite de détection de l'instrument.

## C. Absence de fractionnements induits par la chimie de séparation

Le fait d'atteindre un rendement de 100 % pour la chimie de séparation est indispensable pour s'affranchir de possibles fractionnements induits par la chimie. Cette condition est vérifiée également en mesurant la composition isotopique d'une solution de Cr(III) Alpha Aesar<sup>TM</sup> passé au travers de la chimie de séparation (Figure 4.7). En effet, le standard passé au travers de la chimie de séparation ne présente pas de fractionnement isotopique indépendant de la masse vis à vis des standards mesurés sans être passés par la chimie de séparation.

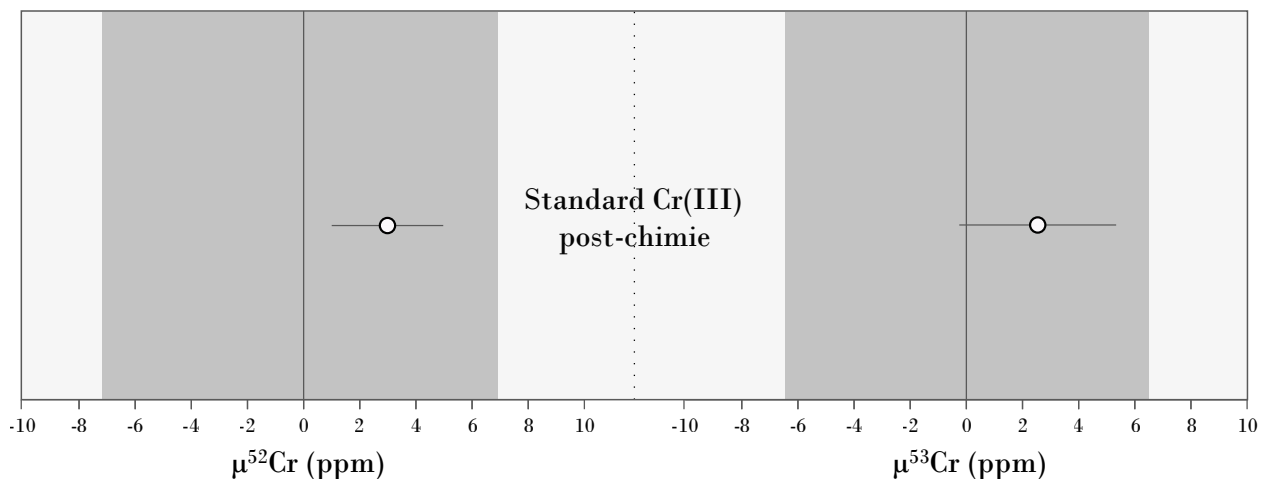


Figure 4.7 | Mesure de la déviation isotopique entre un standard passé à travers la chimie de séparation et la moyenne des standards. La zone grisée correspond à l'erreur externe (2SD) mesurée sur les standards analysés au cours de 5 mois. Les barres d'erreur correspondent à l'erreur interne (2SE) à la mesure du standard passé au travers de la chimie.

Enfin, pour certaines condition de pH initial, l'irradiation du Cr(III) a conduit à la production de Cr(VI) mais aucun MIF n'a été mesuré, ni dans le Cr(III) restant ni dans le Cr(VI) nouvellement formé. Comme il a été démontré précédemment que la chimie ne fractionnait pas le Cr(III), l'absence de fractionnement du Cr(VI) dans cette situation particulière nous confirme que la chimie de séparation des espèces Cr(III) et Cr(VI) ne fractionne pas non plus le Cr(VI).

## Bibliographie

- Aufmuth, P., Heilig, K., and Steudel, A. (1987). Changes in Mean-Square Nuclear Charge radii from Optical Isotope Shifts. *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, 37 :455–490.
- Bartlett, R. and James, B. (1988). Mobility and bioavailability of chromium in soils. In Nriagu, J. and Nieboer, E., editors, *Chromium in Natural and Human Environments*, page 276. Wiley, New York.
- Basu, A. (2013). *Isotopic Fractionation of Chromium and Uranium during Abiotic and Microbial Cr(VI) Reduction and Microbial U(VI) Reduction*. PhD thesis, Graduate College of the University of Illinois.
- Basu, A., Sanford, R. A., Johnson, T. M., Lundstrom, C. C., and Löffler, F. E. (2014). Uranium isotopic fractionation factors during U(VI) reduction by bacterial isolates. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 136 :100–113.
- Bigeleisen, J. (1996). Nuclear Size and Shape Effects in Chemical Reactions. Isotope Chemistry of the Heavy Elements. *Journal of the American Chemical Society*, 118(15) :3676–3680.
- Bourdon, B. and Fitoussi, C. (2020). Isotope fractionation during condensation and evaporation during planet formation processes. page 69.
- Bruch, R., Heilig, K., Kaletta, D., Steudel, A., and Wendlandt, D. (1969). Nuclear Volume And Mass Effect In The Optical Isotope Shift Of Light Elements. *Le Journal de Physique Colloques*, 30(C1) :C1–51–C1–58.
- Buchachenko, A. L. (1976). Magnetic Effects in Chemical Reactions. *Russian Chemical Reviews*, 45(5) :375–390.
- Buchachenko, A. L. (1995). MIE versus CIE : Comparative Analysis of Magnetic and Classical Isotope Effects. *Chemical Reviews*, 95(7) :2507–2528.
- Buchachenko, A. L. (2013). Mass-Independent Isotope Effects. *The Journal of Physical Chemistry B*, 117(8) :2231–2238.
- Buchachenko, A. L., Kouznetsov, D. A., Arkhangelsky, S. E., Orlova, M. A., and Markarian, A. A. (2005). Spin Biochemistry : Magnetic  $^{24}\text{Mg}$ – $^{25}\text{Mg}$ – $^{26}\text{Mg}$  Isotope Effect in Mitochondrial ADP Phosphorylation. *Cell Biochemistry and Biophysics*, 43(2) :243–252.
- Cieśla, P., Karocki, A., and Stasicka, Z. (2004). Photoredox behaviour of the Cr–EDTA complex and its environmental aspects. *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry*, 162(2-3) :537–544.
- Dai, R., Yu, C., Liu, J., Lan, Y., and Deng, B. (2010). Photo-Oxidation of Cr(III)Citrate Complexes Forms Harmful Cr(VI). *Environmental Science & Technology*, 44(18) :6959–6964.
- Djouider, F. (2020). Kinetics and mechanism of the advanced oxidation process of Cr(III) to Cr(VI) by  $\text{SO}_4^{\cdot -}$  free radicals in slightly acidic simulated atmospheric water. *Radiochimica Acta*, 108(2) :127–135.

- Eary, L. E. and Rai, D. (1987). Kinetics of chromium(III) oxidation to chromium(VI) by reaction with manganese dioxide. *Environmental Science & Technology*, 21(12) :1187–1193.
- Frei, R., Gaucher, C., Poulton, S. W., and Canfield, D. E. (2009). Fluctuations in Precambrian atmospheric oxygenation recorded by chromium isotopes. *Nature*, 461(7261) :250–253.
- Fricke, G., Bernhardt, C., Heilig, K., Schaller, L., Schellenberg, L., Shera, E., and Dejager, C. (1995). Nuclear Ground State Charge Radii from Electromagnetic Interactions. *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, 60(2) :177–285.
- Fujii, T., Moynier, F., and Albarede, F. (2006). Nuclear field vs. nucleosynthetic effects as cause of isotopic anomalies in the early Solar System. *Earth and Planetary Science Letters*, 247(1-2) :1–9.
- Fujii, T., Moynier, F., Yin, Q.-Z., and Yamana, H. (2008). Mass-Independent Isotope Fractionation in the Chemical Exchange Reaction of Chromium (III) Using a Crown Ether. *Journal of Nuclear Science and Technology*, 45(sup6) :6–9.
- Heilig, K. and Wendlandt, D. (1967). Isotope shift in Cr I. *Physics Letters A*, 25(3) :277–278.
- Jamieson-Hanes, J. H., Gibson, B. D., Lindsay, M. B. J., Kim, Y., Ptacek, C. J., and Blowes, D. W. (2012). Chromium Isotope Fractionation During Reduction of Cr(VI) Under Saturated Flow Conditions. *Environmental Science & Technology*, 46(12) :6783–6789.
- Jamil, B., Siddiqui, A. T., and Akhtar, N. (2016). Estimation of solar radiation and optimum tilt angles for south-facing surfaces in Humid Subtropical Climatic Region of India. *Engineering Science and Technology, an International Journal*, 19(4) :1826–1835.
- Liang, J., Huang, X., Yan, J., Li, Y., Zhao, Z., Liu, Y., Ye, J., and Wei, Y. (2021). A review of the formation of Cr(VI) via Cr(III) oxidation in soils and groundwater. *Science of The Total Environment*, 774 :145762.
- Lugmair, G. W. and Shukolyukov, A. (1998). Early solar system timescales according to <sup>53</sup>Mn-<sup>53</sup>Cr systematics.
- Nomura, M., Higuchi, N., and Fujii, Y. (1996). Mass Dependence of Uranium Isotope Effects in the U(IV) - U(VI) Exchange Reaction. *Journal of the American Chemical Society*, 118(38) :9127–9130.
- Nriagu, J. O. and Kabir, A. (1995). Chromium in the Canadian environment. *Environmental Reviews*, 3(1) :121–144.
- Paul, D., Choudhary, B., Gupta, T., and Jose, M. T. (2014). Spatial distribution and the extent of heavy metal and hexavalent chromium pollution in agricultural soils from Jajmau, India. *Environmental Earth Sciences*, 73(7) :3565–3577.
- Saad, E. M., Wang, X., Planavsky, N. J., Reinhard, C. T., and Tang, Y. (2017). Redox-independent chromium isotope fractionation induced by ligand-promoted dissolution. *Nature Communications*, 8(1) :1590.

- Salikhov, K. M. (1996). *Magnetic Isotope Effect in Radical Reactions*. Springer Vienna, Vienna.
- Schauble, E. A. (2007). Role of nuclear volume in driving equilibrium stable isotope fractionation of mercury, thallium, and other very heavy elements. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71(9) :2170–2189.
- Schroeder, D. C. and Lee, G. F. (1975). Potential transformations of chromium in natural waters. *Water, Air, and Soil Pollution*, 4(3-4) :355–365.
- Trinquier, A. (2005). *La cosmochimie des isotopes du Cr*. PhD thesis, Université Paris 7 - Denis Diderot UFR Sciences Physiques de la Terre.
- Wang, S.-L., Chen, C.-C., Tzou, Y.-M., Hsu, C.-L., Chen, J.-H., and Lin, C.-F. (2008). A mechanism study of light-induced Cr(VI) reduction in an acidic solution. *Journal of Hazardous Materials*, 164(1) :223–228.
- Zhang, H. (2000). Light and Iron(III)-induced oxidation of chromium(III) in the presence of organic acids and manganese(II) in simulated atmospheric water. *Atmospheric Environment*, 34(10) :1633–1640.
- Zhang, H. and Bartlett, R. J. (1999). Light-Induced Oxidation of Aqueous Chromium(III) in the Presence of Iron(III). *Environmental Science & Technology*, 33(4) :588–594.
- Zheng, W. and Hintelmann, H. (2010). Nuclear Field Shift Effect in Isotope Fractionation of Mercury during Abiotic Reduction in the Absence of Light. *The Journal of Physical Chemistry A*, 114(12) :4238–4245.
- Zink, S., Schoenberg, R., and Staubwasser, M. (2010). Isotopic fractionation and reaction kinetics between Cr(III) and Cr(VI) in aqueous media. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74(20) :5729–5745.



## **Chapitre 5**

# **Étude des fractionnements isotopiques indépendants de la masse dans un contexte de suivi de pollutions en chrome dans la région de Kanpur, Uttar Pradesh**



Dans le but de tester la pertinence de l'étude des fractionnements isotopiques indépendants de la masse du chrome comme traceurs environnementaux, les méthodes de purification chimique et d'analyse isotopique développés au cours de ce travail de thèse ont été appliquées à des échantillons variés issus d'une zone présentant une forte pollution en chrome : la région de Kanpur (Uttar Pradesh, Inde). En effet, cette zone regroupe un cluster de tanneries qui génère de nombreux contaminants parmi lesquels le chrome, affectant les plantes, sols, sédiments, rivières et eaux de nappes souterraines [Ansari et al. (1999)][Paul et al. (2014)][Matern et al. (2017)][Bhattacharya et al. (2020)]. Une mission de terrain a ainsi été réalisée en avril 2019, en partenariat avec l'Indian Institute of Technology Kanpur, afin de prélever des échantillons industriels (provenant d'une tannerie et d'une station d'épuration communale) et des échantillons environnementaux (sols, eaux souterraines et charrées de chrome épandues dans l'environnement).

Ce chapitre est divisé en 4 parties. La première décrit la nature des échantillons étudiés ainsi que les liens qui les relient. La deuxième présente le travail réalisé sur le terrain au cours de la mission d'échantillonnage. La troisième et la quatrième partie présentent les résultats des analyses effectuées et proposent des interprétations de ces derniers.

## I. Contexte géologique et description des échantillons

### A. Génération de charrées de chrome par extraction de sels de chrome et leurs caractéristiques

#### La chromite, minéral de chrome

Le minéral de chrome est l'unique source industrielle de produits chimiques et de métal à base de chrome. Le minéral se présente sous une structure de spinelle de formule  $AB_2O_4$  avec A un cation divalent (Fe ou Mg) et B un cation trivalent (Cr, Fe ou Al). Le minéral chromite idéal a une formule chimique  $FeCr_2O_4$ . Cependant, dans la nature la formule du minéral tend à être plus couramment de la forme  $(Fe^{2+}, Mg)[Cr, Al, Fe]_2O_4$ . La composition du minéral varie grandement selon la composition du magma dont il est issu, la pression partielle en oxygène et la température de cristallisation du magma [Tathavadkar et al. (2004)] et présente un contenu d'oxydes de chrome allant de 15% à 65% du total des oxydes.

De petites quantités de chromites peuvent être trouvées dans de nombreuses roches. Cependant, les seuls minerais exploitables pour l'extraction de chrome se trouvent dans les dépôts dits *stratiformes* ou *podiformes*, et dans certaines plages de sable, qui sont alors des placers.

Les dépôts stratiformes sont composés de couches parallèles de grande étendue latérale, de remarquable uniformité et composés invariablement de minéral chromite riche en fer. Ils sont principalement

constitués de grands amas de roches ignées telles que la norite ou la péridotite, cristallisant lentement à partir d'un magma de sub-surface. Durant cette cristallisation, le magma étant toujours à haute température, la chromite et les cristaux associés précipitent au fond de la chambre magmatique formant ainsi des dépôts stratifiés. Les dépôts stratiformes de chromite les plus connus sont le Bushveld Complex en Afrique du Sud ainsi que le Great Dike au Zimbabwe [Lee (1996)].

Les dépôts podiformes se retrouvent parmi les dunités et harzburgites des complexes ophiolitiques, et présentent des dépôts de concentration lenticulaire fortes ou disséminées de chromite [Lago et al. (1982)]. Les principaux dépôts podiformes de chromite se trouvent au Kazakhstan, en Russie, aux Philippines, au Zimbabwe, à Chypre et en Grèce.

Les principales caractéristiques de ces dépôts sont résumées dans le Tableau 5.1.

Caractéristiques	Stratiforme	Podiforme
Occurrence / âge	Proterozoïque / Archéen (~ 2000 -3 500 Ma)	Paléozoïque / Éocène (~ 50 - 450 Ma)
Forme	Intrusions stratifiées	Lentilles de forme plus ou moins allongées
Réserves disponibles connues	77%	23%
Composition chimique	Riche en Fe	Riche en Cr et/ou Al
Rapport FeO : MgO	0.60-1.00	1.00-2.30
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10-24%	<8%
TiO <sub>2</sub>	Élevé	Faible : <0.3%
Exploitation minière	Aisée	Fastidieuse et coûteuse
Exemples	a) Bushveld Complex, Afrique du Sud b) Great Dyke, Zimbabwe	a) Guleman, Turquie b) Donskoye, Kazakhstan c) Masinioc, Philippines

Tableau 5.1 | Principales caractéristiques des dépôts de chromite. D'après Tathavadkar et al. (2004).

Enfin, de grandes quantités de chromite peuvent se retrouver dans les plages de sables issues de l'altération de roches riches en chromites ou de latérites dérivant de péridotites. Ceci est dû à deux principaux facteurs. Premièrement, la chromite est l'un des minéraux de péridotite les plus résistants à l'altération ce qui conduit à leur accumulation dans les horizons d'érosions de roches riches en chromite. Deuxièmement, la chromite a une gravité spécifique supérieure aux autres minéraux de la péridotite. Cette caractéristique conduit à un transport et un dépôt spécifique par les vagues et les courants, la concentrant à certains endroits des courants et plages [Pearre and Van Heyl (1960)][Gujar et al. (2010)].

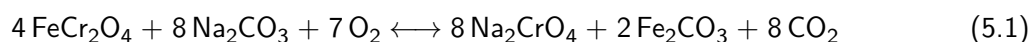
### Procédés d'extraction du chrome à partir de la chromite

Le chrome se présentant sous sa forme trivalente et donc peu mobilisable dans les minerais de chromite, le but du procédé industriel d'extraction est de le convertir sous sa forme hexavalente et donc plus facilement mobilisable.

Plusieurs procédés d'extraction du chrome à partir du minerai de chromite ont été établis et mis en œuvre au cours des décennies précédentes : le grillage au carbonate de sodium [Tathavadkar et al. (2001)], la lixiviation par hydroxyde de sodium ou fusion alcaline [Arslan and Orhan (1997)], ainsi que l'extraction hydrométallurgique [Clay et al. (1950)].

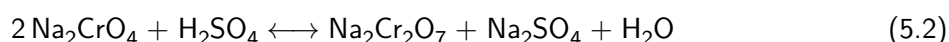
Nous nous intéresserons ici au procédé par grillage au carbonate de sodium, étant le procédé le plus répandu et celui utilisé dans les usines d'extractions du chrome à l'origine des charrées de chrome (ou COPR : *Chromium Ores Processing Residues*) étudiées lors de ce travail de recherche [Földi et al. (2013)].

Le minerai est tout d'abord broyé afin de constituer une poudre sèche. Cette poudre est ensuite mélangée avec du carbonate de sodium ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) et de la chaux ( $\text{CaO}$ ) dans un four rotatif atteignant  $1100^\circ\text{C}$  à  $1200^\circ\text{C}$ . La chaux agit à la fois comme séquestreur pour certaines impuretés présentes dans le minerai en se combinant avec elles et comme séparateur mécanique favorisant la réaction du carbonate de sodium et de la chromite avec l'oxygène [Tathavadkar et al. (2001)]. Cette réaction, décrite ci-dessous conduit à la formation de chromate de sodium soluble :

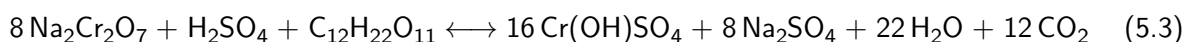


Le mélange est ensuite lessivé avec de l'eau, conduisant à l'extraction du chrome hexavalent soluble (ou *liqueur jaune*). Le matériau granulaire restant après lessivage constitue ce qui est couramment appelé charrées de chrome (ou COPR), un matériau fortement alcalin ( $\text{pH} > 12$ ) contenant 5 à 7% de chrome sur le poids total d'oxydes.

Le dichromate de sodium cristallin s'obtient ensuite par ajout d'acide sulfurique [Freese et al. (2014)] :



Enfin, l'ajout de molasse et la réduction du dichromate de sodium permet l'obtention du Sulfate de Chrome Basique ou BCS, utilisé dans l'industrie du tannage [Matern et al. (2017)] :



Le procédé total est résumé de façon simplifiée par la Figure 5.1.

Même si ce procédé n'est plus employé depuis 1960 aux États Unis ainsi qu'en Europe pour des raisons de santé pour les opérateur-ices des usines d'extraction, il est toujours le plus répandu en Inde, en Russie, au Pakistan et en Chine, qui représentent environ 40% de la production mondiale de chrome [Darrie (2001)].

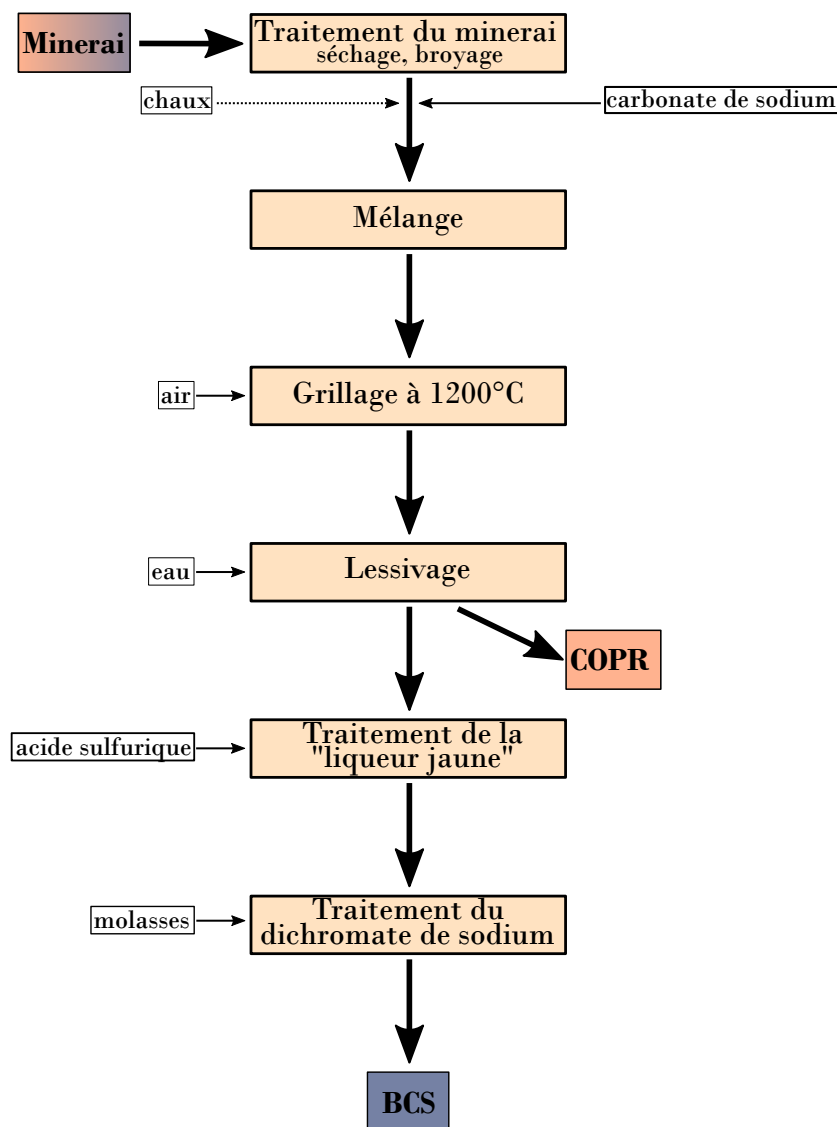


Figure 5.1 | Procédé synthétique de l'extraction de sels de chrome par la méthode du grillage par carbonates de sodium. Modifié d'après Raghunath and Hsieh (1989).

## Caractéristiques des charrées de chrome

### Caractéristiques générales

Comme décrit dans la partie précédente, les charrées de chrome sont des déchets de l'extraction de chromates à partir des minerais de chromites. On en retrouve aujourd'hui dans de nombreuses

zones du globe où la méthode d'extraction de chrome par mélange avec du carbonate de sodium a été employée. La quantité estimée de charrées de chrome dans le monde est aujourd'hui de plusieurs millions de tonnes [Darric (2001)] et on peut aujourd'hui en retrouver dans de nombreuses zones péri-urbaines telles que la banlieue de Glasgow (Écosse, Royaume Uni) ou dans le comté de Hudson (New Jersey, États Unis), où, malgré un arrêt des industries il y a plusieurs décennies, de graves problèmes de relargage de chrome hexavalent dans l'environnement sont toujours d'actualité [Geelhoed et al. (2002)]. Dans les charrées de chrome étudiées par Hillier et al. (2003), Földi et al. (2013) et Chrysochoou et al. (2010) environ 30% du chrome se trouve sous forme hexavalente.

D'un point de vue minéralogique, les composants des charrées de chrome peuvent être classés en trois catégories [Hillier et al. (2003)][Chrysochoou et al. (2010)][Apte et al. (2006)] :

- Type I : Minerai n'ayant pas réagi,
- Type II : Phases de haute température produites par l'extraction du chrome,
- Type III : Minéraux formés par altération directement sur les site d'épandage.

Ces trois grands types sont explicités dans le Tableau 5.2, issu de Matern (2017).

Type	Minéral	Formule Chimique	Substitutions connues du Cr
I	Chromite	(Fe,Mg)Cr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	
II	Brownillerite	Ca <sub>2</sub> (Al,Fe,Cr) <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Cr <sup>3+</sup> pour Fe et Al
	Larnite	Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	
	Periclase	MgO	
	Portlandite	Ca(OH) <sub>2</sub>	
III	Aragonite	CaCO <sub>3</sub>	
	Brucite	Mg(OH) <sub>2</sub>	
	Calcite	CaCO <sub>3</sub>	
	Ettringite	Ca <sub>6</sub> Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (OH) <sub>12</sub> ·26 H <sub>2</sub> O	CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> pour SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
	Hydrocalumite	Ca <sub>2</sub> (Al,Fe)(OH) <sub>6</sub> (OH) <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O	Cr <sup>3+</sup> pour Fe et Al CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> pour OH <sup>-</sup>
	Hydrogrenat	Ca <sub>3</sub> (Al,Fe) <sub>2</sub> (H <sub>4</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	Cr <sup>3+</sup> pour Fe et Al
	Sjogrenite	(Mg <sub>6</sub> Fe <sub>2</sub> (OH) <sub>16</sub> )(CO <sub>3</sub> )(H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub>	CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> pour OH <sup>-</sup>

Tableau 5.2 | Minéraux identifiés par Hillier et al. (2003) et Földi et al. (2013) dans les charrées de chrome, par diffraction de rayons X, et leur substitutions connues du chrome. Les minéraux hébergeant du chrome III sont écrits en bleu, ceux hébergeant du chrome VI sont écrits en rouge et ceux pouvant héberger les deux états d'oxydation du chrome sont écrits en violet.

Dans les ettringites des charrées de chrome de Glasgow, Hillier et al. (2003) ont pu identifier jusqu'à 50% de substitution du SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> par CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. L'hydrogrenat est également une phase-hôte très importante pour le chrome hexavalent, hébergeant à lui seul la majorité du Cr(VI) des échantillons de charrées de chrome [Hillier et al. (2003)].

Caractéristiques des charrées de chrome collectées dans la région de Kanpur

Les charrées de chrome considérées dans cette étude sont issues de deux sites localisés dans la région de Kanpur (Uttar Pradesh, Inde). Le premier est situé dans le village de Rania, à 30km à l'ouest de la ville de Kanpur, dans le district de Kanpur Dehat. Le deuxième site est localisé dans le village de Chhiwali, situé à 47 km au sud-est de Kanpur dans le district de Fatehpur. D'autres sites d'épandage sont également localisés dans le village de Godhraulī situé à quelques kilomètres au sud-est de Chhiwali (Figure 5.2).

Dans la zone de Rania, les charrées de chrome sont issues d'une usine ayant produit du BCS entre 1980 et 2004. Elles ont été épandues dans les environs des unités de production sur une zone d'environ 1 km<sup>2</sup> et sont exposées à l'air libre. Les prélèvements ont été effectués à deux endroits de la zone d'épandage, séparés de 50 m, ainsi qu'à deux profondeurs distinctes pour chaque point de prélèvement.

Dans le village de Chhiwali, les charrées de chrome sont épandues dans le village et les zones environnantes et, la plupart du temps recouverts d'une couche de 30 cm de sable quartzique. Ces dépôts sont plus récents que ceux de Rania et dûs à l'activité d'unités d'extraction ouvertes en 2004 de façon concomitante à la fermeture des unités de Rania.

Dans le village de Godhraulī, des charrées de chrome sont également présentes bien qu'il ne s'y trouve aucune unité d'extraction de chrome. Leur origine la plus probable est la même que celle des charrées de chrome de Chhiwali, étant géographiquement proches des unités d'extraction de cette zone [Matern (2017)]. Ces dépôts n'ont malheureusement pas pu être échantillonnés.

Matern (2017) a étudié en détail la chimie ainsi que la minéralogie de ces charrées de chrome afin d'en retirer leur particularité comparée aux charrées de chrome plus anciennes (âges de 40 à 180 ans) étudiées dans les publications citées ci-dessus qui ont servi à caractériser les charrées de chrome.

Ces charrées de chrome présentent un pH hautement alcalin (pH = 12.4, mesuré dans une solution de CaCl<sub>2</sub> à 0.01 N et dans de l'eau distillée avec un rapport solide : liquide de 1 : 5) ce qui s'explique par l'utilisation de la chaux lors du procédé d'extraction. Ce pH favorise la stabilité et la mobilité du chrome hexavalent sous sa forme d'ion CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Les éléments majeurs des charrées de chrome sont Al, Ca, Cr, Fe, Mg et Si. La quantité de Fe est inférieure dans ces charrées de chrome à celle des charrées de chrome des États Unis étudiées par Hillier et al. (2003), en revanche sa quantité de Mg y est supérieure. Cela laisse supposer que le minerai à l'origine du processus d'extraction est à Kanpur principalement de la magnésiochromite (MgCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>). Les dépôts de chromite d'Odisha représentant 98.6 % de ressources de chromite en Inde [Indian Bureau of Mines (2014)] sont effectivement dominés par les magnésiochromites [Chakraborty and Chakraborty (1984)].

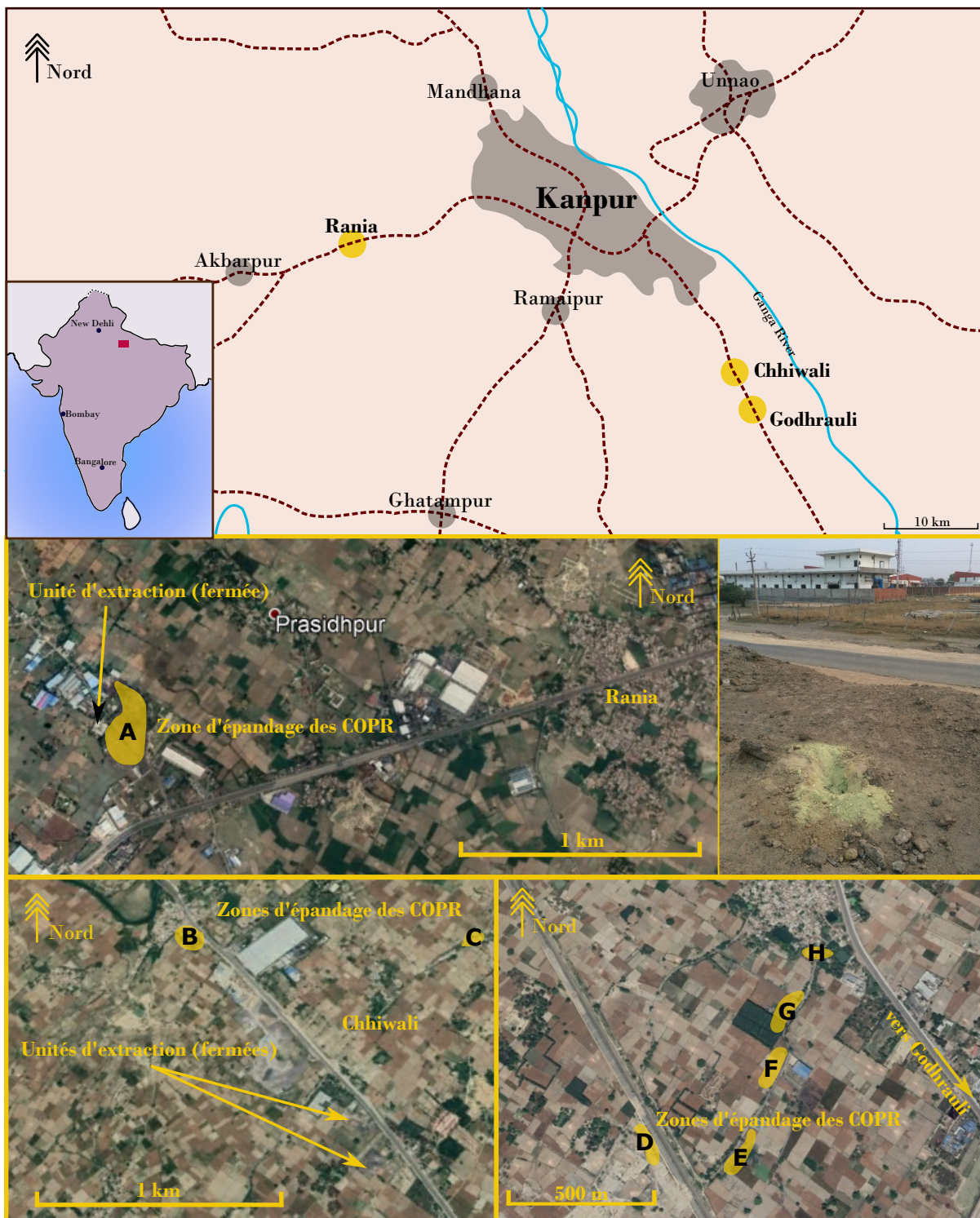


Figure 5.2 | Localisation des zones d'épandage de charrées de chrome. Seules les zones A et B ont pu être échantillonnées pour notre étude.

La quantité totale de chrome, déterminée par digestion au micro-onde a été établie à  $81,2 \text{ g.kg}^{-1}$  pour les charrées de chrome de Rania et  $73,5 \text{ g.kg}^{-1}$  pour les charrées de chrome de Chhiwali. A Rania, 20 % du chrome total se trouve sous forme hexavalente dans des phases minérales insolubles et 1 à 2,3 % se trouve sous forme hexavalente dans des phases facilement mobilisables. A Chhiwali,

environ 13 % du chrome total se trouve sous forme hexavalente dans les phases minérales insolubles et la même proportion que pour les charrées de chrome de Rania (1 à 2,3 %) se trouve sous forme hexavalente dans des phases facilement mobilisables. La faible quantité de chrome hexavalent dans ces échantillons, comparée à celle des charrées de chrome des États Unis ou à ceux de Glasgow semble venir de leur jeune âge : ces charrées de chrome ont subi encore peu d'altération et de lessivage.

En plus des minéraux classiquement identifiés au sein des charrées de chrome et décrits dans le Tableau 5.2 ci-dessus, Matern (2017) a également identifié deux nouvelles phases minérales : la griimaldite et la voltaite, décrite par Majzlan et al. (2013). La griimaldite, identifiée dans les charrées de chrome de Chhiwali est un hydroxyde d'oxyde de chrome de formule  $\text{CrO}(\text{OH})$ .

Une autre caractéristique remarquable de ces charrées de chrome est la présence de composés solubles qui n'avaient auparavant pas été identifiés :  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  et  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , contenus dans les pores des échantillons de charrées de chrome de Chhiwali. Leur présence semble être le résultat de l'étape de lessivage lors du procédé d'extraction, ou peut être due à l'évaporation en surface d'eau contenant du  $\text{CrO}_4^{2-}$ .

## **B. Utilisation des sels de chrome dans les procédés de tannage et traitement des effluents**

### **Procédés de tannage**

Le procédé de tannage est une étape-clé de l'utilisation de peaux d'animaux, permettant sa conservation sur le long terme. La peau de bovins est grossièrement composée d'environ de 64 % d'eau et de 33 % de protéines structurales telles que le collagène (29 %), la kératine (2 %) et l'élastine (0,3 %) et de protéines non-structurales telles que les albumines, les globulines, les mucines et les mucoïdes. Les quelques pourcents restants sont les graisses, les pigments et quelques composés non-organiques [Beghetto et al. (2013)].

La première étape du procédé consiste à conserver la peau de l'animal entre son abattage et le début du tannage, permettant de limiter l'activité bactérienne et l'autolyse du collagène détériorant la qualité finale du cuir. Pour ce faire, les peaux sont séchées et salées peu après le dépouillement des carcasses.

En arrivant sur le lieu de tannage, les peaux sont tout d'abord trempées dans l'eau afin de se débarrasser du sel. Elles sont ensuite imprégnées d'une solution alcaline (à base d'hydroxyde de sodium ou de calcium) ainsi que de sulfure de sodium permettant d'attaquer la kératine des poils à leur racine, où ils sont encore immatures et donc plus vulnérables. Les racines des poils sont ainsi dissoutes et les poils peuvent être retirés mécaniquement. Un deuxième effet de cette étape d'imprégnation est la modification des réseaux de collagène à l'intérieur de la peau : ceux-ci sont altérés et gonflent,



présentant alors une structure plus ouverte. Les étapes de détartrage et de décapage sont les dernières étapes avant le tannage à proprement parler. Les peaux sont soumises à une digestion enzymatique à pH 9-10 permettant de terminer le processus de nettoyage, puis sont ensuite acidifiées (à l'acide sulfurique ou formique) afin de les préparer au tannage [Beghetto et al. (2013)].

Dans la quasi-totalité (80 %) des tanneries, y compris dans celle où ont été prélevés les échantillons de cette étude, le tannage est réalisé en utilisant des sels de chrome [Beghetto et al. (2013)]. Cependant, du fait d'un intérêt grandissant pour les problématiques environnementales dues aux rejets des tanneries, d'autres agents de tannage végétaux et moins polluants (polyphénols de plantes par exemple) commencent à être utilisés [Saravanabhan et al. (2004)]. Le procédé explicité ci-dessous est celui impliquant l'utilisation de sels de chrome.

Le chrome est un agent de tannage particulièrement intéressant pour deux raisons.

Premièrement, il a la capacité de former des complexes en utilisant l'orbitale 3d pour accommoder de nouveaux électrons. Ces complexes sont basiques et contiennent des groupes hydroxyles associés avec les atomes de chrome. De plus, ils présentent une stabilité intermédiaire ce qui leur permet des échanges de ligands relativement faciles. Ensuite, le chrome a également la capacité de former des complexes polynucléaires (appelés oxo-composés) présentant des liaisons Cr-O-Cr (Figure 5.3).

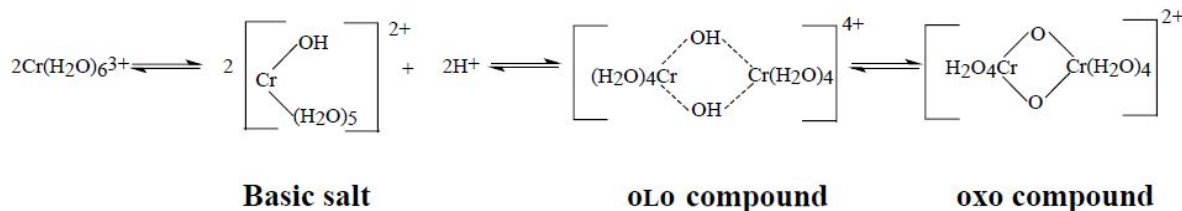


Figure 5.3 | Formation d'oxo-composés à partir de sels de chrome. D'après [Mann and McMillan (2017)].

Ces oxo-composés peuvent ainsi former de longues chaînes en suivant les étapes décrites dans la Figure 5.3. Ces chaînes viennent ensuite se loger à l'intérieur des réseaux de collagène des peaux à tanner et permettent de colmater les espaces au sein de ceux-ci, accomplissant l'action d'agent de tannage. Le processus chimique à l'origine de la formation de liaisons entre ces composés chromés et les réseaux de collagène est toujours en discussion aujourd'hui. Le phénomène le plus couramment accepté dans la communauté scientifique est la réticulation (formation de réseaux tridimensionnels) entre l'agent de tannage et la triple-hélice de tropocollagène [Gustavon (1946)][Rýgllová et al. (2017)].

En pratique, afin de pénétrer les réseaux de collagènes, les complexes de chrome doivent être petits, ce qui implique un faible pH de la solution. Une fois le chrome pénétré dans la peau, le pH est alors augmenté afin de permettre la protonation des groupes carboxyles du collagène qui sont alors libres de se coordonner avec les oxo-composés polynucléaires nouvellement formés.

Afin d'effectuer le tannage d'une tonne de peaux humides, environ 50 kg de sels de chrome sont nécessaires parmi lesquels 30% à 40% ne réagissent avec la peau et se retrouvent alors dans les effluents [Guo et al. (2006)].

Après l'étape de tannage, le cuir est neutralisé avec du formiate de sodium afin de s'affranchir des acides indésirables restant, qui pourraient nuire à la qualité lors des dernières étapes du processus. Il est ensuite teint et éventuellement graissé afin de lui amener une plus grande douceur et souplesse. Enfin, le cuir est séché et peut subir une finition par ajout de polymères synthétiques afin d'homogénéiser sa couleur ou de dissimuler des imperfections telles que des cicatrices sur la peau.

### Traitement des effluents de tanneries

La composition moyenne des effluents en sortie du procédé de tannage est donnée dans le Tableau 5.3 ci-dessous.

Référence	pH	TDS	COD	BOD	Ammoniac	Chrome	Sulfures
Apaydin et al. (2009)	7.4	–	3700	1470	180	–	440
Ganesh et al. (2006)	7.08 ± 0.28	–	4800±350	–	128±2	95±55	–
Kongiao et al. (2008)	7.0-8.7	13 300-19 700	4100-6700	630-975	–	11.5-14.3	–
Koteswari and Ramanbai (2003)		15 152	8000	930	–	11.2	228
Lefebvre et al. (2005)	7.70	36 800	2200	–	–	–	–
Leta et al. (2004)	10.72	6 810	11153.67	2906	162.15	32.87	507.5
Orhon et al. (2000)	7.79	–	2155	–	168	50.9	35.8
Ram et al. (1999)	10.5	17 737	3114	1126	33.0	83.00	55.0
Szpyrkowicz et al. (2005)	7.7	–	2426	–	335	29.3	286
Thanigavel (2004)	8.2-8.5	14 750	5650	–	–	–	–

Tableau 5.3 | Caractéristiques physico-chimiques des effluents de tannerie. TDS : Solides Dissous Totaux. BOD : Demande Biologique en Oxygène. COD : Demande Chimique en Oxygène. Modifié d'après Durai and Rajasimann (2011). Hormis pour le pH, les valeurs sont fournies en mg/L.

Les effluents de tannerie se caractérisent généralement par un pH légèrement à franchement basique, une large quantité de matière organique généralement peu biodégradable et de solides en suspension induisant une forte demande chimique en oxygène ainsi qu'une forte concentration de sulfures et de chrome causant une forte toxicité de la solution.

Une des étapes-clés du traitement des effluents est celle des liquides en sortie du tambour de tannage, dont il est nécessaire d'abaisser la concentration en chrome avant de pouvoir traiter la solution en station d'épuration afin de s'affranchir de son caractère inhibiteur de l'activité bactérienne. En effet, cette solution contient en moyenne plusieurs grammes de chrome par litre [Guo et al. (2006)]. Le chrome de la solution se trouve quasi-exclusivement sous sa forme trivalente [Lofrano et al. (2013)]. La méthode la plus couramment utilisée pour en abaisser la concentration en chrome, du fait de sa facile mise en œuvre et de son faible coût, est la précipitation sous forme d'hydroxydes de chrome (Cr(OH)<sub>3</sub>) [Almeida and Boaventura (1998)]. Celle-ci permet d'abaisser la concentration en Cr(III)

d'environ 5000 mg.L<sup>-1</sup> à 20 mg.L<sup>-1</sup> [Wang et al. (2016)]. Les agents précipitants traditionnellement utilisés sont les oxydes de calcium (CaO), de magnésium (MgO) et la soude (NaOH). Dans la tannerie dont proviennent nos échantillons, la précipitation est effectuée à l'aide d'oxydes de calcium. La boue issue de cette précipitation est ensuite envoyée dans un centre de retraitement des déchets toxiques, tandis que le surnageant continue son traitement en station d'épuration sur le site de la tannerie.

Ce surnageant est ensuite rassemblé avec les effluents en provenance des autres étapes du processus de tannage et ces eaux usées passent au travers d'un dégrilleur permettant de retenir les déchets solides les plus larges (jusqu'à quelques centimètres). Les effluents sont ensuite soumis à un traitement biologique aérobie nommé Procédé par Boue Activée (*Activated Sludge Process*) selon les étapes suivantes :

- Tank de sédimentation primaire (PST) permettant l'élimination des solides en suspension par précipitation gravitationnelle [Jover-Smet et al. (2017)].
- Tank d'aération où est injecté de l'oxygène afin de stimuler l'activité bactérienne dans les eaux usées. Le carbone organique y est alors consommé par respiration bactérienne en milieu aérobie, l'azote organique est oxydé en nitrates.
- Tanks de sédimentation secondaire (SST) qui permettent d'abaisser la concentration en azote (par réduction des nitrates en azote gazeux) et d'éliminer la matière organique par oxydation biologique aérobie réalisée par des bactéries et protozoaires, qui flocculent et permettent ainsi une séparation entre l'eau nouvellement traitée et les boues contaminées [Gao and Stenstrom (2020)].
- Le surnageant issu des étapes précédentes est ensuite filtré au charbon actif permettant l'adsorption de polluants persistants dans les eaux usées tels que l'arsenic et le chrome [Fahim et al. (2006)], ainsi que de molécules organiques.

Le processus total permet en moyenne une réduction de 90% de la demande biologique en oxygène, de 80% de la demande chimique en oxygène et de 75% à 99% de la concentration en chrome trivalent [Durai and Rajasimann (2011)]. L'efficacité exacte de la station d'épuration de la tannerie considérée n'est malheureusement pas connue.

Les eaux en sortie du processus de traitement sont ensuite redirigées vers les stations d'épuration communales afin d'y être diluées puis retraitées avec les eaux usées ménagères.

### C. Traitement des effluents en station d'épuration

L'installation de stations d'épurations au sein de clusters de tannerie a été décidée par le gouvernement central indien en 1989 afin de pallier les problèmes environnementaux causés par les pratiques de ces industries et au manque de moyens des petites structures pour installer leur propre station

directement dans l'usine. Elles sont pour la plupart gérées par des compagnies privées, à l'exception de quelques-unes, qui sont gérées par des entreprises étatiques, dont fait partie la station d'épuration de Jajmau, Uttar Pradesh qui a été le lieu de collecte d'échantillons pour cette étude [Tare et al. (2003)].

Cette station d'épuration est située au bord du Gange, à une dizaine de kilomètres au sud-est du centre de Kanpur. Elle reçoit les effluents d'environ 295 tanneries, qui acheminent quotidiennement 7.7 millions de litres par jours d'eaux usées pré-traitées afin d'éliminer une partie du chrome et des sulfures présents en solution. Ces eaux sont également mélangées avec les 24 millions de litres d'eaux usées domestiques arrivant tous les jours sur la station afin d'augmenter le ratio COD-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> et de favoriser ainsi la méthanogenèse dans le réacteur de la station étudiée [Tare et al. (2003)]. Après une première étape de passage au travers d'un dégrilleur, permettant l'élimination des solides les plus larges présents en solution, les eaux sont traitées selon le procédé de couverture de boues anaérobies à flux ascendant (*Upflow Anaerobic Sludge Blanket* (UASB)). Celui-ci consiste à injecter les eaux usées à la base d'un tank contenant une boue granulométrique sur laquelle est attachée une microflore anaérobie. Avec la remontée verticale de l'eau dans cette boue, la microflore retient la majorité des polluants. Le biogaz ainsi généré favorise le contact entre les eaux usées et la boue, et un séparateur solide-liquide-gaz situé sur la partie supérieure du tank permet la récupération de ce gaz [Mainardis et al. (2020)].

Le traitement par UASB pouvant être insatisfaisant en terme d'élimination des nutriments (azote et phosphore) ainsi que de pathogènes [Kumar and Quaff (2020)], il est complété par une dernière étape de clariflocculation. De l'aluminium est ajouté aux eaux usées afin de jouer un rôle de coagulant et d'éliminer les derniers colloïdes présents en solution.

Le procédé total est décrit dans la Figure 5.4. Les compositions moyennes des eaux usées en entrée et en sortie de la station ont été mesurées par Tare et al. (2003) et sont décrites dans le Tableau 5.4.

Les effluents issus de la station sont ensuite acheminés vers les parcelles agricoles situées dans la zone, ou rejetées dans le Gange situé à proximité. La plupart des principaux contaminants étant toujours au-dessus de la norme, cette pratique cause des problèmes environnementaux notoires dans les zones impactées [Alam et al. (2009)].

#### **D. Evaluation de l'impact environnemental des rejets liés à l'activité d'extraction du chrome et à l'activité des tanneries dans la région de Kanpur**

Kanpur est située dans la plaine du Gange, qui est l'une des plaines les plus densément peuplées d'Inde, hébergeant à elle seule 33 % de la population Indienne. La métropole de Kanpur-Unnao, est

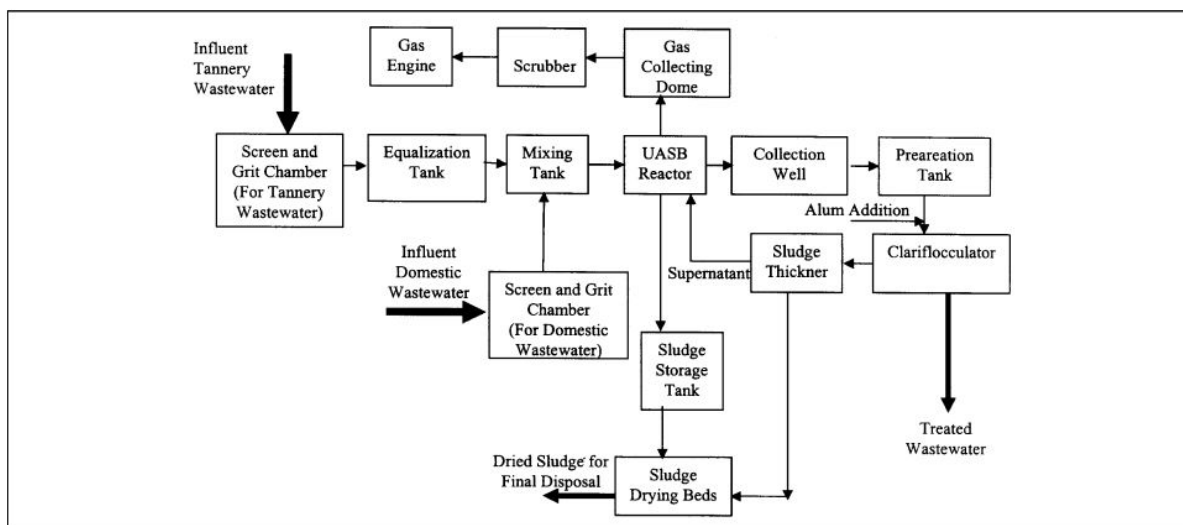


Figure 5.4 | Schéma du procédé de traitement opéré dans la station de Jajmau. D'après [Tare et al. (2003)].

Polluant		Composition théorique (mg/L)	Composition réelle (mg/L)	% épuré	Norme <sup>a</sup> (mg/L)
COD	Entrant	1875	837,8 ± 298,9	52,5	250
	Sortant	-	398,3 ± 168,5		
BOD <sub>5</sub>	Entrant	775	397,6 ± 119,1	49,7	100
	Sortant	30	200 ± 77		
TSS	Entrant	1625	846,1 ± 552,4	55,9	600
	Sortant	50	372,9 ± 215,2		
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Entrant	738	776,8 ± 102	69,8	
	Sortant	NC	234,5 ± 58		
Sulfures	Entrant	NC	ND		2
	Sortant	NC	113,9 ± 36		
Total Cr	Entrant	NC	61,2 ± 15,2	87,1	5
	Sortant	NC	7,9 ± 3,2		

Tableau 5.4 | Composition théorique et réelle des eaux en entrée et sortie de station. Modifié d'après Tare et al. (2003). COD : demande chimique en oxygène, BOD : demande biologique en oxygène, TSS : total des solides en suspension. a : d'après les recommandations du Central Pollution Board of India [CPBI]. NC : Non-considéré. NA : Non-disponible.

considérée comme l'un des lieux majeurs de pollution du Gange. Dans cette région, plus de la moitié de la quantité de Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Sn, Zn et du carbone organique retrouvés dans les sols et sédiments est d'origine anthropique. Cette pollution est en grande partie attribuée à l'activité des tanneries et se divise en deux sources principales : le rejet des effluents de tanneries, et l'épandage des déchets solides d'extraction des sels de chrome, ou charrées de chrome [Ansari et al. (1999)].

Le chrome, métal de transition sensible à l'état red-ox, existe dans l'environnement sous deux formes : la forme trivalente Cr(III) et la forme hexavalente Cr(VI). Ses propriétés chimiques et toxicologiques sont directement liées à sa valence. En effet, le Cr(III) tends à précipiter ou à s'adsorber

sur les minéraux et particulièrement les aluminosilicates, et s'accumule ainsi dans les sédiments alors que Cr(VI) est hautement mobile en environnement aqueux [Rai et al. (1989)]. De plus, Cr(III) est considéré essentiel aux mammifères, permettant de maintenir un métabolisme normal des carbohydrates, lipides et protéines. Cr(VI) quant à lui est cancérigène par son inhalation et ingestion, et cause des réactions allergiques au contact de la peau [HHS (2012)].

### Contamination par les charrées de chrome

Comme décrit dans la partie A. ci-dessus, les deux principales zones générant des pollutions associées au stockage à l'air libre de charrées de chrome se situent à Rania et Chhiwali/Godhrauli, respectivement à 30 et 40 km de Kanpur (voir figure 5.2). Ces charrées de chrome sont largement soumises au lessivage, causant la dissolution des minéraux contenant du chrome hexavalent [Geelhoed et al. (2002)]. Matern (2017) ont évalué l'impact des charrées de chrome sur les aquifères localisés à proximité de ces zones d'épandage. L'analyse de 52 puits, en période et hors période de mousson, a confirmé l'étendue de la pollution en Cr(VI) déjà étudiée et mise en évidence lors de précédentes études [Ansari et al. (1999)], [Singh et al. (2013)]. La forte présence de Cr(VI) dans certains échantillons d'eaux est évidente par la couleur jaune observée (Figure 5.5).



Figure 5.5 | Eau prélevée dans la zone de Rania - avril 2019.

Des concentrations en Cr(VI) allant jusqu'à  $35 \text{ mg.L}^{-1}$  ont été mesurées aux abords du site de Rania, dépassant très largement les  $0.05 \text{ mg.L}^{-1}$  maximum recommandés par la World Health Organization (WHO) [World Health Organization (2017)]. 21% des puits ont été classés comme modérément contaminés ( $0.05 \text{ mg.L}^{-1} < [\text{Cr(VI)}] < 1 \text{ mg.L}^{-1}$ ) et 28% comme hautement contaminés ( $[\text{Cr(VI)}] > 1 \text{ mg.L}^{-1}$ ). Matern (2017) a également constaté une concentration en Cr(III) relativement faible, et corrélée avec l'abondance de Cr(VI). La principale interprétation de l'origine de la

présence de Cr(III), n'étant pas considéré comme lessivé à partir des charrées de chrome, est la réduction partielle du Cr(VI) dans la zone vadose ou dans l'eau du sol, ainsi que l'oxydation de la matière organique des sols par Cr(VI). Le site d'épandage de Rania est à l'origine d'un panache de contamination en Cr(VI) ayant migré d'environ 1 km vers le sud-ouest en 30 ans.

Aux abords de Chhiwali, 17% des puits ont été classés comme modérément contaminés, et 8% comme hautement contaminés (la concentration en Cr(VI) atteint au maximum  $115 \text{ mg.L}^{-1}$  à proximité des charrées de chrome). La pollution semble affecter uniquement les eaux les moins profondes, aucune forte concentration en Cr(VI) n'ayant été identifiée en-dessous de 40 m de sur ce site.

A Godhrauli, 13% des puits ont été classés comme modérément contaminées, et 38% comme hautement contaminés. Les concentration en Cr(VI) atteignent jusqu'à  $2 \text{ mg.L}^{-1}$  dans cette zone.

Sur les trois sites étudiés, les eaux sont également contaminées en  $\text{F}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ , As, Mo, Ni et U, cependant ces occurrences ne semblent pas liées au charrées de chrome mais plutôt résultat du lessivage de certains minéraux présents naturellement dans l'environnement [Matern et al. (2017)].

D'après Matern (2017) n'y a pas de corrélation apparente entre l'état de contamination des aquifères et les périodes de mousson.

### Rejets en sorties de CETP et boues de tanneries

La majorité des boues de tannerie, notamment celles résultant de la précipitation du chrome sous forme d'hydroxydes ne restent pas sur les lieux d'activité des tanneries et sont envoyées dans des centres de conditionnement des déchets toxiques. En revanche, les eaux sortant des stations d'épuration sont largement utilisées pour l'irrigation des champs alentours causant une introduction et une accumulation de divers polluants au sein de ces sols, ainsi qu'une pollution indirecte des cultures et eaux de nappes [Aleem and Malik (2003)]. Ces différentes pollutions peuvent ainsi avoir un impact majeur sur les populations animales et humaines vivant sur la zone contaminée.

De très nombreuses études ont été menées dans les environs de la station d'épuration de Jajmau afin d'évaluer l'impact de l'irrigation des champs par les eaux en sortie de cette station [Alam et al. (2009)][Srinivasa Gowd et al. (2010)], [Gupta and Sinha (2006)][Gupta et al. (2007)][Sinha et al. (2006)][Paul et al. (2014)][Singh et al. (2004)][Singh et al. (2010)]. La concentration en chrome a été mesurée en sortie de la station et dépasse la limite des 2 ppm établie par le gouvernement [Sinha et al. (2006)][Prasad (2020)]. D'autres métaux lourds sont également présents dans ces eaux, tels que du Fe, Zn, Mn, Cu et Ni [Sinha et al. (2006)], qui vont directement irriguer les quelques 1250 hectares de terres agricoles situées à proximité.

Paul et al. (2014) ont prélevé en 2012 57 échantillons de sols dans les environs de la station

de Jajmau et également à proximité d'un site où les boues de tannerie sont épandues à ciel ouvert. Il a ainsi été établi que les sols présentent un pH neutre à légèrement alcalin ( $6,8 < \text{pH} < 8,2$ ), conséquence de l'utilisation de sels basiques dans le procédé de tannage. Leur analyse minéralogique par diffraction au rayon X indique une composition majoritaire d'argiles modérément expansives, impliquant une capacité moyenne de rétention des métaux ainsi qu'un fort potentiel de lessivage. A proximité du site d'épandage des boues, les concentrations en Fe (17 500 ppm), Mn (380 ppm), Pb (183 ppm) et V (56 ppm) sont relativement faibles. En revanche celles de Cr (40 500 ppm), Cr(VI) (1 400 ppm) et Cd (190 ppm) sont extrêmement élevées. Les concentrations en divers métaux lourds mesurées dans les sols agricoles irrigués sont présentées en Figure 5.6. On y observe une grande variabilité des concentrations, avec un dépassement de la limite autorisée par le gouvernement Indien pour le Cr, Cu, Zn et Cd (Cr : 200 ppm, Cu : 135-270 ppm, Zn : 300-600 ppm, Cd : 3-6 ppm ; la limite autorisée pour le Cr est celle du gouvernement chinois, aucune limite n'étant établie pour les sols).

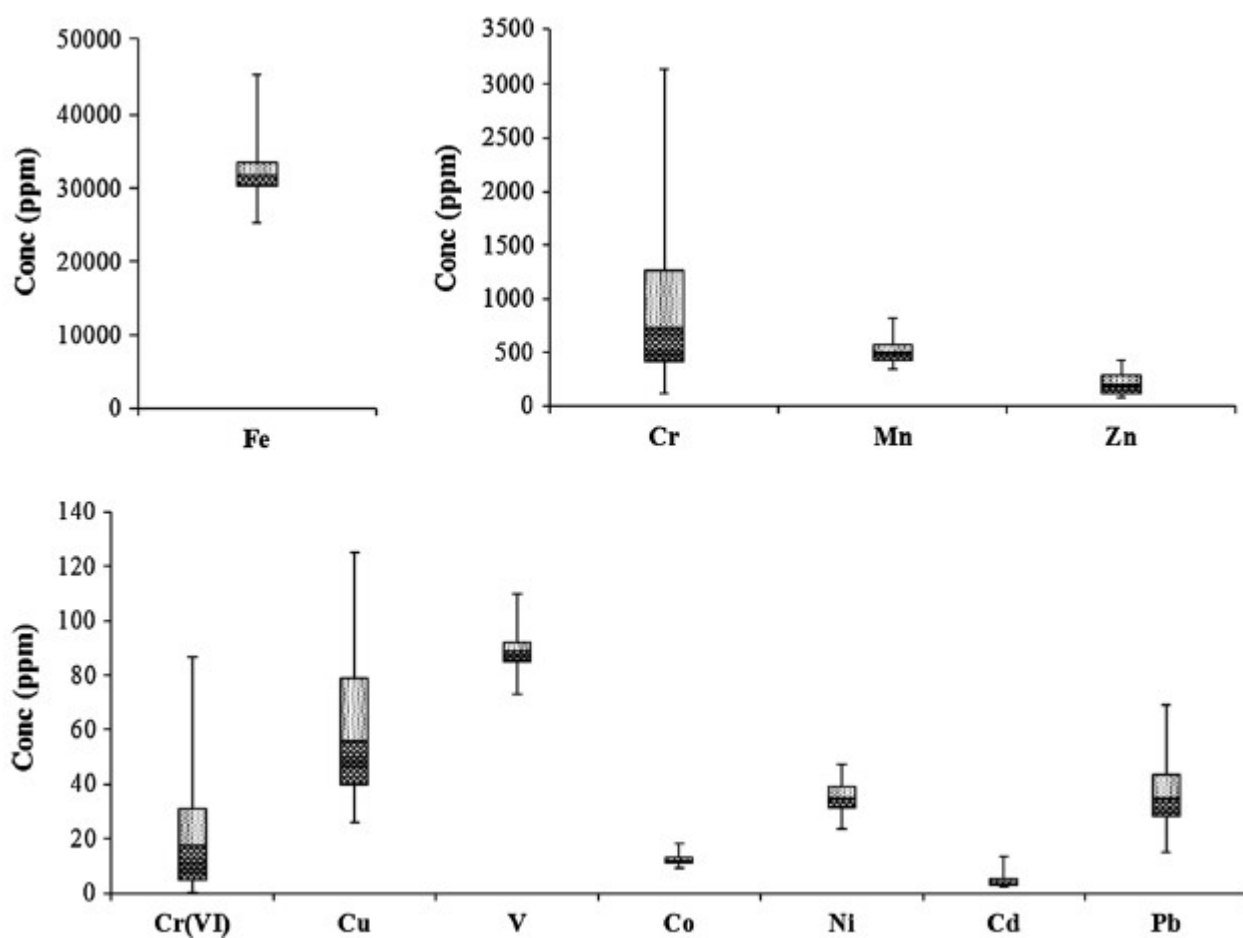


Figure 5.6 | Diagramme en boîte des concentration en métaux lourds mesurées par Paul et al. (2014) dans les environs de Jajmau. Les barres d'erreur montrent les valeurs minimales et maximales observées, les boites correspondent au premier et troisième quartile.



La concentration en chrome hexavalent y est également particulièrement élevée, avec une moyenne de 22 ppm. Cette présence de Cr sous forme oxydée, alors que celui-ci se trouve principalement sous sa forme réduite dans les eaux et des boues de station s'explique par les calculs thermodynamiques réalisés par [Apte et al. \(2006\)](#) : l'oxydation du Cr(III) aqueux est thermodynamiquement réalisable en milieu aérobie et en présence d'oxydes de manganèse. [Paul et al. \(2014\)](#) ont également établi que 65% du chrome présent dans les sols étaient lessivables sous des conditions fortement acides, ce qui cause une réelle menace pour les écosystèmes, étant le paramètre contrôlant la biodisponibilité du polluant ainsi que son potentiel de migration au sein de la surface et des eaux de nappes. [Gupta and Sinha \(2006\)](#) et [Sinha et al. \(2006\)](#) ont mesuré l'accumulation de Cr dans les plantes cultivées dans la zone et établi que les concentrations pouvait varier de 13,26 mg/kg de matière sèche à 24,26 mg/kg de matière sèche, selon la capacité d'absorption de la plante considérée et les caractéristiques physiques et chimiques du sol. La consommation par les personnes vivant dans la zone se situerait donc entre 0,013 et 0,085 mg de chrome par jour. Même s'il n'existe pas de valeur de référence, il est considéré qu'un apport journalier adéquat se situe autour de 25 µg pour les adultes et de 1 µg pour les enfants.

## II. Travail d'échantillonnage réalisé sur terrain

Les échantillons d'eaux, de sol, de tanneries, de station d'épuration ainsi que de charrées de chrome ont été collectés au cours d'une mission de terrain réalisée en avril 2019 dans la région de Kanpur (Uttar Pradesh). Cette mission a été réalisée en coopération avec le Professeur Abhas Singh et son équipe du département d'Ingénierie Civile de l'Indian Institute of Technology, Kanpur, ainsi qu'avec un membre de l'ONG Eco Friends.

### A. Climat de la région de Kanpur

Notre zone d'étude est caractérisée par un climat sub-tropical humide, comportant une saison d'hiver (de décembre à février), une saison d'été pré-mousson (de mars à mai), une saison de mousson (de juin à septembre) et une saison d'automne post-mousson (octobre et novembre) [[Guhathakurta et al. \(2020\)](#)]. La température moyenne varie entre 20°C en janvier (mois le plus froid) et 40°C en mai (mois le plus chaud). Les précipitations annuelles moyennes sur la période 1989 - 2018 sont de 784 mm, dont 89 % surviennent au cours de la saison de la mousson [[Guhathakurta et al. \(2020\)](#)].

### B. Collecte et conditionnement des échantillons

Les échantillons solides (charrées de chrome, sels de chrome utilisés en tannerie et sol agricole) ont été collectés à l'aide d'une spatule en plastique. Pour les sols agricoles le prélèvement a été effectué

en surface et à 20 cm sous la surface. Pour les charrées de chrome, le prélèvement a été effectué en surface, 15 cm sous la surface et 30 cm sous la surface. Le prélèvement ayant été effectué durant l'été, les échantillons étaient secs au moment de l'échantillonnage. Ils ont ensuite été conditionnés dans des sachets en plastique hermétiques.

Concernant les échantillons d'eaux souterraines, 33 puits ont été échantillonnés dans la zone de Rania et 33 puits dans la zone de Chhiwali/Godhraul (Figure 5.7). Trois types principaux de puits ont été échantillonnés : local hand pumps (LHP), common tube wells (CTW), open dug wells (ODW). Pour chaque échantillon, plusieurs litres d'eaux ont d'abord été évacués par pompage hors du puits afin de ne pas prélever de l'eau stagnant dans les tuyaux, puis l'eau a été collectée dans un seau en plastique préalablement rincé. Chaque échantillon a été filtré à 0.2  $\mu\text{m}$  avec un système de filtration comportant des membranes en acétate de cellulose afin de s'affranchir des colloïdes. Il est ensuite collecté dans trois tubes en polyéthylène de 10 mL ou 50 mL préalablement lavés à l'acide distillé, sans espace à la surface. Deux des tubes (ceux destinés à l'analyse isotopique et élémentaire) ont été acidifiés immédiatement avec de l'acide nitrique distillé concentré usqu'à atteindre  $\text{pH} = 1$ . Le tube destiné à l'analyse de la spéciation du chrome dans l'échantillon n'est quant à lui pas acidifié car cela perturberait les équilibres chimiques entre les différentes espèces de chrome. Pour chaque échantillon, les coordonnées géographiques du puit, ainsi que sa profondeur et son type (lorsque la donnée était disponible) ont été renseignés (Tableaux 5.9, 5.10 et 5.11 en annexe).

Les échantillons de tannerie ainsi que de station d'épuration ont été collectés selon le même protocole que les échantillons d'eau souterraine.

### C. Analyses sur le terrain

Les échantillons liquides (eaux souterraines, échantillons liquides de tannerie et échantillons de station d'épuration) ont été soumis à plusieurs analyses préliminaires sur le terrain (Figure 5.8), juste avant leur conditionnement. Le pH, la température, la conductivité et la teneur en oxygène dissout ont été mesurés à l'aide d'un multimètre portable Orion Star A329 Thermo Fischer. L'alcalinité de la solution a été mesurée par titrage colorimétrique de 20 mL d'échantillon avec de l'HCl 0.1 N en présence de l'indicateur coloré méthylorange, jusqu'à une zone de virage à un pH de 4.3.

La concentration en chrome hexavalent a également pu être évaluée directement sur le terrain par méthode colorimétrique au diphénylcarbazine (DPC, US EPA 1992) couplée avec une application de smartphone développée par le Département d'Ingénierie Civile de l'IITK selon le protocole suivant [Bamane et al. (2021)] :

- Avant chaque journée de collecte d'échantillons, le système est qualibré en laboratoire avec des solutions standards de concentration en Cr(VI) connues.

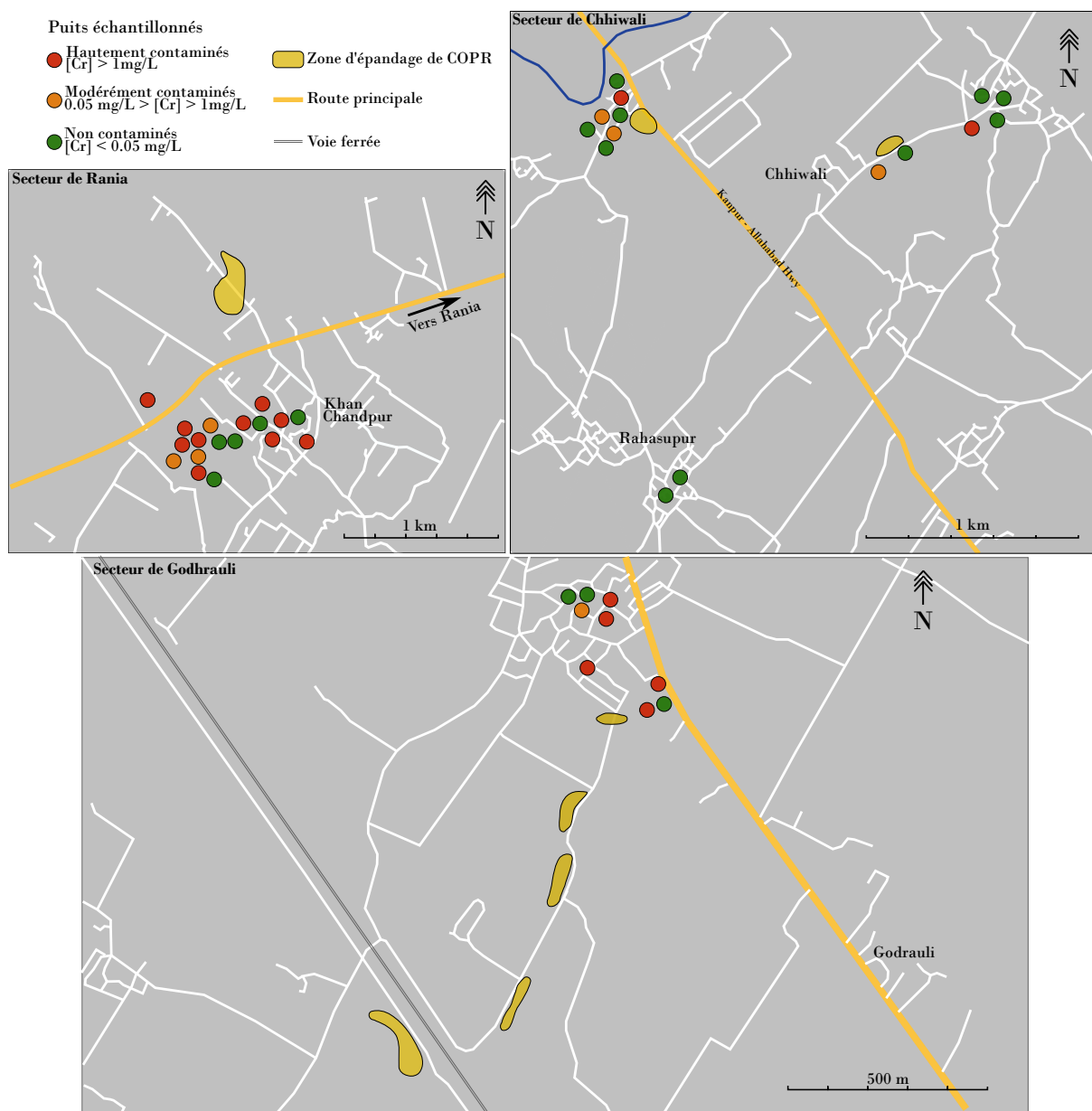


Figure 5.7 | Localisation des puits échantillonnés et leur taux de contamination en chrome total.

- La chambre de réaction d'un volume de 10 mL est rincée d'abord par de l'eau distillée puis par l'échantillon lui-même.
- La chambre de réaction est remplie à ras-bord avec l'échantillon.
- Deux gouttes d' $H_2SO_4$  10 % sont ajoutées à l'échantillon.
- 100  $\mu L$  de DPC à 0.025% est ajouté au mélange réactionnel.
- La chambre de réaction est agitée puis fixée en face de la caméra du téléphone portable.
- L'application mobile conduit l'analyse du spectre RGB de la solution durant 4 minutes. En effet, le Cr(VI) présent dans l'eau analysée oxyde le DPC en 1,5-diphénylcarbazine, qui forme un complexe coloré avec le chrome. La relation entre l'absorbance du complexe et la concentration en Cr(VI) étant linéaire, cette méthode permet ainsi la mesure de la concentration du

Cr(VI) en solution.

— La concentration en Cr(VI) de la solution est ensuite affichée sur l'écran du téléphone.

Cette méthode permet ainsi de mesurer des concentrations en Cr(VI) comprises entre 0.01 et 15 µg/mL, avec une marge d'erreur de 2%.

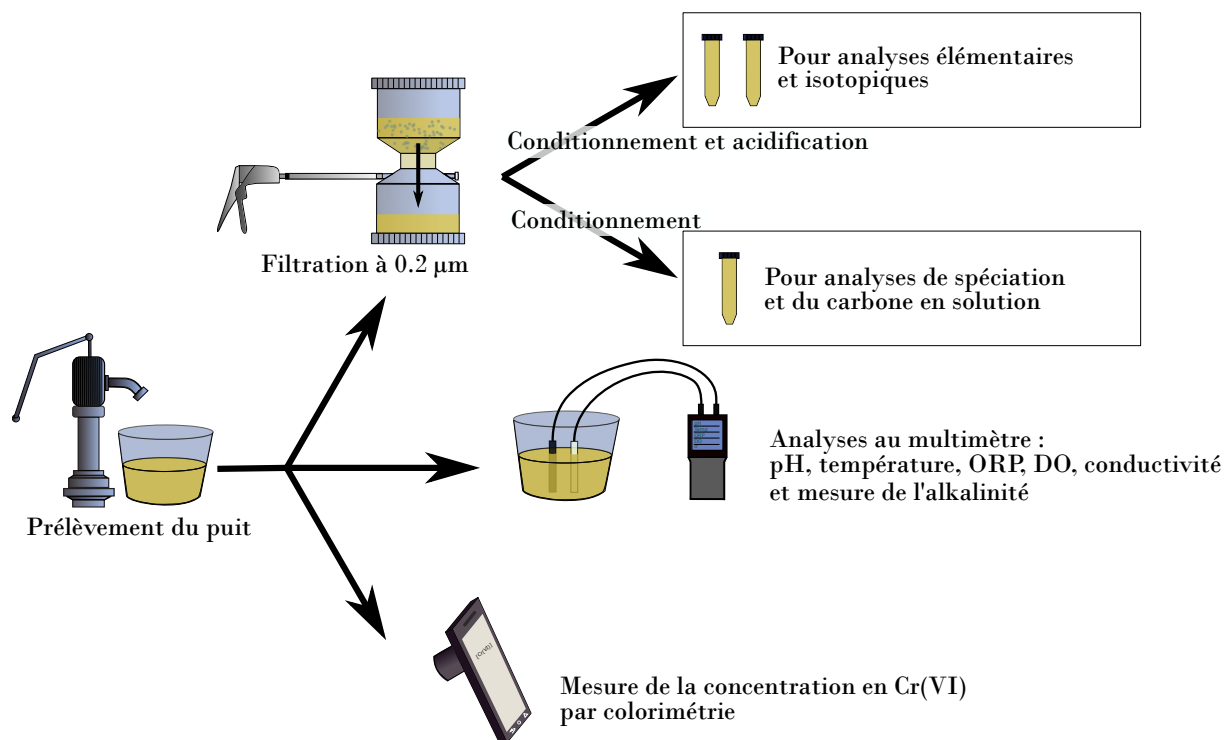


Figure 5.8 | Schéma récapitulatif des prélèvements et analyses réalisés sur le terrain. ORP : Potentiel d'Oxydo-Réduction ; DO : Oxygène Dissout.

### III. Résultats

#### A. Caractéristiques des charrées de chrome, échantillons de tanneries et de traitement en station d'épuration

##### Charrées de chrome

Pour chaque secteur de prélèvement des charrées de chrome, celles-ci ont été échantillonnées à différentes profondeurs afin d'identifier un éventuel impact de la lumière du soleil sur l'oxydation du Cr(III) en Cr(VI). Les concentrations mesurées pour chaque échantillon ont été analysées après digestion au micro-onde de quelques mg prélevés parmi plusieurs grammes broyés et homogénéisés (Tableau 5.5).

Les concentrations moyennes en Cr mesurées dans chaque zone sont similaires à celles mesurées en 2014 par *Matern et al. (2016)* : 81 g/kg à Rania et 74 g/kg à Chhiwali. Les variations de concentration en chrome entre les deux localités d'échantillonnage peuvent être dues la variabilité du

Rania 1		Rania 2		Chhiwali 1		Chhiwali 2	
surface	118,3	surface	77,1	surface	60,2	surface en contact avec matière organique 91,5	
30 cm sous la surface	56,1	25 cm sous la surface	66,8	10 cm sous la surface	58,2		
<b>Moyenne Rania</b> 79,6		<b>Moyenne Chhiwali</b> 70,0					

Tableau 5.5 | Concentration en Cr total (g/kg) dans les charrées de chrome prélevées dans les villages de Rania et de Chhiwali.

minéral initial, des conditions du procédé d'extraction ou encore des conditions de lessivage différents [Wazne et al. (2008)]. Dans les 3 cas d'échantillonnage à des profondeurs variées, l'échantillon prélevé en surface présente une concentration en Cr plus élevée que quelques dizaines de centimètres sous la surface.

### Échantillons issus de tannerie

Des échantillons ont été collectés au sein de la tannerie Prachi Leather Tannery située au sud-ouest de la ville de Kanpur. Des sels de chrome basiques (BCS) ont ainsi pu être prélevés pour analyse. Ceux-ci contiennent 158.4 g/kg de Cr total, la totalité étant sous forme de Cr(III).

Plusieurs étapes des étapes du processus d'épuration des effluents de tannage ont également pu être analysées (Tableau 5.6).

Référence échantillon	Description	Cr total	Cr(III)	Cr(VI)
T1	Liqueur sortant du tambour de tannage	3529,0	2803,8	725,2
T2	Liqueur suite à la précipitation par CaO	1,37	0,67	0,70
T3	Tank d'égalisation	1,26	0,45	0,81
T4	Tank de sédimentation primaire	1,26	0,55	0,71
T5	Tank de sédimentation secondaire	1,32	0,61	0,71
T6	Premier stage d'aération	1,40	0,44	0,96
T7	Sortie de station	0,98	0,38	0,60

Tableau 5.6 | Concentrations en Cr total, Cr(III) et Cr(VI) (mg/kg) le long des différentes étapes d'épuration des effluents en sortie du processus de tannage.

La première étape de co-précipitation du Cr(III) avec des oxydes de magnésium permet d'éliminer plus de 99% du chrome présent dans la liqueur sortant du tambour de tannage. Les étapes suivantes de purification n'abaissent ensuite pas significativement la concentration en chrome. En effet, ces étapes ont pour but d'abaisser d'autres paramètres importants tels que la quantité de solides dissouts ou encore le taux de demande en oxygène [Durai and Rajasimann (2011)].

### Échantillons de traitement des eaux dans la station d'épuration communale de Jajmau

La station d'épuration de Jajmau reçoit en moyenne quotidiennement 7.7 millions de litres d'eaux usées provenant de tanneries, ainsi que 24 millions de litres d'eaux usées domestiques [Tare et al.

(2003)]. Plusieurs échantillons venant de diverses étapes du procédé d'épuration ont pu être analysées, et leur concentration en Cr total, Cr(III) et Cr(VI) mesurées (Tableau 5.7).

Référence échantillon	Description	Cr total	Cr(III)	Cr(VI)
G2	Effluent de tannerie	3,94	2,26	1,67
G4	Mélange des effluents de tannerie et eaux domestiques	1,74	0,79	0,94
G5	Eau sortant de la station	1,36	0,66	0,70

Tableau 5.7 | Concentrations en Cr total, Cr(III) et Cr(VI) (mg/kg) au cours des différentes étapes d'épuration des effluents de tannerie et eaux domestiques dans la station d'épuration de Jajmau.

Le procédé d'épuration complet permet une diminution de 75% de la concentration de Cr présent en solution. Cependant, la campagne de prélèvement ayant été réalisée durant une période où de nombreuses tanneries n'étaient pas en activité, il est probable qu'en période normale la concentration en Cr soit plus élevée.

## B. Caractéristiques physiques et chimiques des eaux de nappes

Les caractéristiques physico-chimiques des eaux de nappes prélevées dans les villages de Rania, Chhiwali et Godhrauli sont décrites dans le Tableau 5.8. Les détails sur les différents puits analysés ainsi que les concentrations par échantillons sont reportés dans les Tableaux 5.12, 5.13, 5.14, 5.15, 5.16 et 5.17 en annexe de ce chapitre. La majorité des maximums des paramètres analysés se trouve en-deçà de la limite recommandée par la WHO (2017), excepté pour Cr, F<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, As, Mo, Ni, Pb, Sb et U. Ces paramètres excédant la limite sont similaires aux paramètres identifiés par Matern (2017), auxquels s'ajoutent Pb et Sb. Les paramètres dont le maximum est inférieur aux recommandations ne seront pas abordés dans cette étude. Pour Sb seul un échantillon sur les 66 analysés présente une concentration supérieure aux recommandations, il ne sera donc pas plus mentionné.

Comme constaté par Srivastava et al. (2013), Matern (2017) et Bhattacharya et al. (2020), les concentrations en **fluorures** excèdent pour la plupart des échantillons la limite de 1.5 mg/L fixée par la WHO, dans les trois localités étudiées. Au total, 64% des eaux analysées se trouvent au-dessus de cette limite. Les concentrations maximales mesurées sont cependant inférieures à celles identifiées par [Matern (2017)] qui lors de sa campagne d'échantillonnage 5 ans auparavant, en avril 2014, mesurait des concentrations maximales de 33 mg/L à Rania. D'après Kumar and Saxena (2011), les fluorures ne sont pas d'origine anthropique mais proviennent de l'érosion des alluvions du Gange. Raju et al. (2012) ont quant à eux identifié l'érosion de fluor-apatite et de biotite comme sources principale de fluorures dans les eaux de nappes.

Les concentrations en **nitrate**s sont supérieures aux recommandations dans 12% des puits, avec des concentrations pouvant être excéder 10 fois la limite (660 mg/L à Rania). Ces fortes concentrations en nitrate ont également déjà été identifiées par Matern (2017) en 2014. D'autres analyses de

	Unité	Rania			Chhiwali			Godhrauli			WHO 2017
		Min	Max	Méd	Min	Max	Méd	Min	Max	Méd	
pH		6,95	8,28	7,62	6,98	8,21	7,415	7,04	7,85	7,39	n.r.
EC	mS/cm	0,86	3,90	1,04	0,01	5,07	1,85	1,39	6,58	1,87	2,5
Alcalinité	mmol/L	7,00	18,00	11,50	7,00	22,00	16,00	9	17	12	n.r.
Cr(VI)	mg/L	i.l.d.	19,10	0,03	i.l.d.	22,79	i.l.d.	i.l.d.	2,45	0,91	n.r.
Cr(III)	mg/L	i.l.d.	4,44	0,02	i.l.d.	5,52	i.l.d.	i.l.d.	0,89	0,35	n.r.
<b>Total Cr</b>	mg/L	i.l.d.	<b>23,44</b>	0,05	i.l.d.	<b>28,31</b>	i.l.d.	i.l.d.	<b>3,30</b>	1,32	0,05
Cl <sup>-</sup>	mg/L	17,24	869,00	80,43	17,24	1267,75	162,45	79,13	468,69	156,07	n.r.
F <sup>-</sup>	mg/L	0,43	<b>7,00</b>	<b>2,00</b>	0,43	<b>8,94</b>	<b>2,25</b>	0,69	<b>8,94</b>	<b>2,56</b>	1,5
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	mg/L	2,03	<b>660,32</b>	11,08	2,03	<b>105,25</b>	11,08	4,07	<b>57,49</b>	16,85	50
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	mg/L	5,04	541,93	96,12	5,04	541,93	96,12	5,04	900,07	130,43	n.r.
Al	µg/L	3,80	887,23	12,79	4,19	36,40	8,61	4,28	880,29	36,31	900
<b>As</b>	µg/L	0,26	<b>396,74</b>	1,10	0,18	4,68	0,42	0,24	<b>19,61</b>	1,80	10
Ba	µg/L	57,01	672,97	126,86	7,25	364,69	92,73	6,35	440,99	187,73	1300
Co	µg/L	0,09	13,45	0,34	0,11	1,49	0,35	0,15	1,02	0,41	n.r.
Cu	µg/L	0,18	1720,48	0,88	0,19	4,60	0,66	0,18	16,25	0,52	2000
Fe	µg/L	1,00	901,96	7,30	2,28	99,86	4,63	2,20	69,42	20,52	n.r.
Mn	µg/L	1,12	540,53	27,03	1,12	540,53	27,03	i.l.d.	76,44	13,20	n.r.
Mo	µg/L	i.l.d.	202,96	i.l.d.	i.l.d.	81,85	15,41	i.l.d.	122,73	51,47	n.r.
<b>Ni</b>	µg/L	1,55	<b>1174,05</b>	8,81	1,34	17,11	3,93	2,00	26,97	5,61	70
<b>Pb</b>	µg/L	0,04	<b>308,63</b>	0,78	0,04	0,22	0,15	0,05	3,98	1,26	10
<b>Sb</b>	µg/L	0,02	<b>35,50</b>	0,07	0,02	0,71	0,05	0,02	0,03	0,03	20
Se	µg/L	0,52	7,53	1,60	1,25	174,83	2,68	3,33	33,54	5,14	40
<b>U</b>	µg/L	i.l.d.	<b>115,40</b>	26,03	i.l.d.	<b>283,34</b>	<b>53,41</b>	28,54	<b>107,44</b>	<b>54,65</b>	30
V	µg/L	i.l.d.	31,68	13,66	i.l.d.	27,22	9,27	i.l.d.	21,29	0,00	n.r.
Zn	µg/L	3,00	10051,15	113,05	5,31	1448,79	78,63	8,01	861,76	241,03	n.r.

Tableau 5.8 | Paramètres chimiques et physiques des eaux de nappes analysées dans la zone de Rania (n = 33), Chhiwali (n = 24) et Godhrauli (n = 9), et comparaison aux limites recommandées par la WHO [World Health Organization (2017)]. n.r. = limite non-renseignée. i.l.d. = inférieur à la limite de détection. Les valeurs en gras sont celles dépassant la limite recommandée par la WHO.

puits réalisées dans les dernières années en Uttar Pradesh font part de ce même problème : [Ahamad et al. \(2018\)](#) ont mesuré des concentrations pouvant atteindre 79 mg/L et [Agarwal et al. \(2019\)](#) ont mesuré des concentrations allant jusqu'à 528 mg/L. L'origine de cette pollution est attribuée aux effluents d'élevages bovins, à l'utilisation d'intrants pour l'agriculture [[Sankaramakrishnan et al. \(2008\)](#)] mais également à de possibles fuites de tanks septiques [[Ahamad et al. \(2018\)](#)].

Les contaminations en **arsenic** représentent 14% des échantillons prélevés, dont la majorité sont situés dans la zone de Rania (8) et un dans la zone de Godhrauli. Le pourcentage de puits contenant une forte concentration en arsenic est bien inférieur à celui mesuré par [[Matern \(2017\)](#)], qui identifiait en 2014 66% puits dépassant la valeur recommandée. Ces contaminations en arsenic sont observées à des profondeurs très variées, allant de 12 m à 101 m. A Rania, le maximum mesuré est égal à 40 fois la limite recommandée par la WHO (396 µg/L au lieu de 10 µg/L). Des concentrations similaires, allant jusqu'à 448 µg/L ont également été identifiées par [Sankaramakrishnan et al. \(2015\)](#) dans le district de Kanpur. Les contaminations en arsenic dans cette région sont considérées d'origine naturelle et

trouvent leur source dans les montagnes de l'Himalaya et du Plateau du Tibet [Chakraborti et al. (2009)].

Dans la zone de Rania, 8 des 33 puits présentent une concentration en **nickel** supérieure aux recommandations, avec des concentrations pouvant aller jusqu'à 15 fois la valeur prescrite. Lors de l'étude réalisée par Matern (2017), seul un puit dans la zone de Rania présentait un excès de nickel, et celui-ci était de 5% supérieur à la recommandation du WHO. Cette contamination semble affecter tous types de puits et profondeurs. La principale source de nickel vient de l'altération des tubes et raccords métalliques [Chaurasia et al. (2018)], cependant les effluents de tannerie contenant en moyenne 300 µg/L de Ni peuvent également contribuer à la contamination des eaux souterraines par ce métal [Khan et al. (2017)].

Également dans la zone de Rania, 25% des puits analysés pour le **plomb** présentent des concentrations supérieures aux recommandations, allant jusqu'à 30 fois cette dernière (maximum : 308,6 µg/L). A notre connaissance, un tel niveau de contamination en plomb n'a jamais été reporté auparavant en Uttar Pradesh. Idrees et al. (2020) ont reporté des concentrations en plomb de 19 µg/L au sein des eaux de la rivière Kosi en Uttar Pradesh, attribuées à des sources variées telles que les déchets électroniques, les activités industrielles ou encore l'incinération de charbons.

Enfin, des concentrations en **uranium** excédant la recommandation de la WHO ont été identifiées dans les trois secteurs étudiés. 60% des puits analysés présentent une contamination en uranium. Dans le secteur de Chhiwali, 29 des 33 puits analysés comportent une concentration en U supérieure à la recommandation. Comme cela a été mentionné par Matern (2017), les concentrations en uranium mesurées excèdent celles reportées par Sharma et al. (2014), décrivant une concentration maximale en uranium de 36 µg/L dans le district de Fatehpur. La source principale d'uranium semble être d'origine naturelle par érosion de minéraux comportant cet élément [Sharma et al. (2014)]. Cependant, l'étude de Kumar and Quaff (2020) semble indiquer que la mise en solution de l'uranium peut être accentuée par les activités anthropiques par modification des conditions d'oxydation des aquifères.

### C. Distribution du Cr dans les aquifères

À des fins de comparaisons, la même nomenclature que celle utilisée par Matern (2017) pour l'analyse d'échantillons d'eaux de nappes prélevés aux mêmes localités en 2014 a été employée pour cette étude. Les échantillons sont donc classés selon leur concentration en Cr total comme suit :

- Très contaminés :  $[Cr] > 1 \text{ mg/L}$ ,
- Modérément contaminés :  $0.05 \text{ mg/L} < [Cr] < 1 \text{ mg/L}$ ,
- Non-contaminés :  $[Cr] < 0.05 \text{ mg/L}$ .

Sur l'ensemble des puits échantillonnés, 30% sont très contaminés, 12% modérément contaminés, et



58% non contaminés. Dans les trois localités, les puits contaminés sont de profondeurs variées (de 12 m à 101 m) et concernent tous les types de puits échantillonnés.

Dans le village de Rania, 13 des 33 puits échantillonnés présentent des concentrations en Cr supérieures à 1 mg/L, avec des concentrations en Cr(VI) pouvant aller jusqu'à 19.10 mg/L. Les deux puits les plus fortement contaminés (S5 avec 19.10 mg/L et S15 avec 11.44 mg/L de Cr(VI)) sont ceux se trouvant au plus près de la zone d'épandage des charrées de chrome (zone A, voir Figure 5.2), située respectivement à 780 m et 820 m des puits. Cependant, la distance aux charrées de chrome ne semble pas être le seul paramètre régissant la distribution du Cr dans les eaux, puisque le puit S16 situé également à 820 m de la zone d'épandage n'est pas contaminé. Étant donné que l'indication de profondeur est manquante pour un tiers des puits dans cette zone, il n'est pas possible de dégager une relation claire entre le taux de contamination et la profondeur du puits analysé. Cependant, la contamination semble atteindre à la fois le puits le plus profond (S20, situé à 56 m de profondeur et présentant une concentration en Cr(VI) de 3.06 mg/L) et les puits les plus superficiels (tels que S24 situé à 12 m de profondeur et présentant une concentration en Cr(VI) de 3.49 mg/L).

Dans le village de Chhiwali, 2 des puits analysés sont fortement contaminés (FS27, avec 22.79 mg/L et FS2 avec 3.01 mg/L de Cr(VI)) et 2 puits sont modérément contaminés. Le puits FS2 se situe à grande distance des zones B et C d'épandage de charrées de chrome (respectivement à 1760 m et 1420 m de la zone B). Cependant, FS27 se trouve très proche de la zone d'épandage C (280 m). Contrairement à ce qui avait été constaté par [Matern \(2017\)](#), la contamination atteint désormais des profondeurs supérieures à 40 m, le puits FS27 prélevant de l'eau à 65 m.

Enfin, dans le secteur de Godhrauli 4 des 9 puits sont fortement contaminés (avec au maximum 2.41 mg/L de Cr(VI)) et 2 sont modérément contaminés. Les autres puits présentent des concentrations en Cr(VI) inférieures à la limite de détection. Tout comme pour les autres localités, les contaminations atteignent des profondeurs variables sans tendance apparente, allant de 22 m à 101 m pour les puits fortement contaminés.

De manière générale, les concentrations maximales en Cr(VI) analysées sur le terrain sont inférieures à celles mesurées par [Matern \(2017\)](#) qui identifiait des concentrations pouvant s'élever jusqu'à 115 mg/L dans le secteur de Chhiwali. [Matern \(2017\)](#) n'ont pas mis en évidence de relation entre la concentration en Cr(VI) au sein des nappes et les périodes de mousson, il semblerait ainsi que l'ampleur du lessivage des charrées de chrome par l'eau de pluie ne soit dans pas le paramètre principal régissant l'intensité des concentrations en Cr(VI). Cependant, au moment où l'échantillonnage a été réalisé par [Matern \(2017\)](#), l'unité de production de BCS était en activité, ce qui n'était plus le cas lors de l'échantillonnage réalisé pour cette étude. L'épandage à l'air libre de charrées de chrome récentes a pu être la cause de cette plus forte concentration en Cr(VI) affectant préférentiellement

les aquifères supérieurs (jusqu'à 40 m).

Dans la majorité des puits présentant une concentration en Cr total supérieure à la limite de détection, le Cr se trouve en majeure partie sous forme hexavalente (Figure 5.9). Ceci s'explique par le fait que le chrome est principalement lessivé à partir des charrées de chrome sous sa forme hexavalente [Matern et al. (2016)].

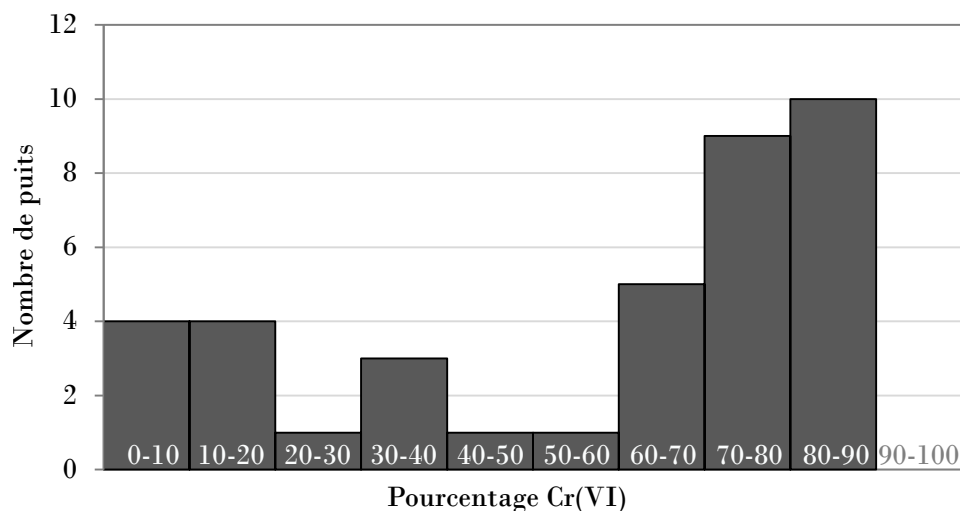


Figure 5.9 | Distribution du pourcentage de Cr(VI) vis à vis du Cr total dans les puits dont la quantité de Cr dépasse la limite de détection (n = 38).

Une corrélation linéaire ( $r = 0.97$ ) existe entre les concentrations en Cr(III) et Cr(VI) au sein des puits analysés, indiquant que la présence de Cr(III) dans les eaux est préférentiellement due à une réduction partielle du Cr(VI) par interaction avec de la matière organique [Farmer et al. (2002)] ou avec des ions  $Fe^{2+}$  [Bartlett and James (1988)].

#### D. Variations isotopiques indépendantes de la masse

Les fractionnements indépendants de la masses mesurés au sein des échantillons décrits dans ce chapitre sont présentés dans les figures ci-dessous.

Les fractionnements dépendants de la masse ont été corrigés en utilisant une loi exponentielle, comme décrit dans le Chapitre 3. La normalisation est effectuée en utilisant le rapport  $^{50}Cr/^{54}Cr$  afin d'identifier plus facilement d'éventuelles variations isotopiques indépendantes de la masse sur les isotopes  $^{52}Cr$  et  $^{53}Cr$ .

Le calcul de la déviation par rapport au standard terrestre (Chromite de Merensky-Reef) s'effectue selon l'équation :

$$\mu^i Cr = \left[ \frac{(^iCr/^{54}Cr)_{\text{écht}}}{(^iCr/^{54}Cr)_{\text{standard}}} - 1 \right] \times 10^6 \quad (5.4)$$

avec  $i = 52$  ou  $53$ .

### Charrées de chrome

Les variations isotopiques indépendantes de la masse mesurées dans les charrées de chrome prélevées sur les sites de Rania et Chhiwali sont présentées en Figure 5.10 ainsi que dans le tableau 5.18 en annexe de ce chapitre.

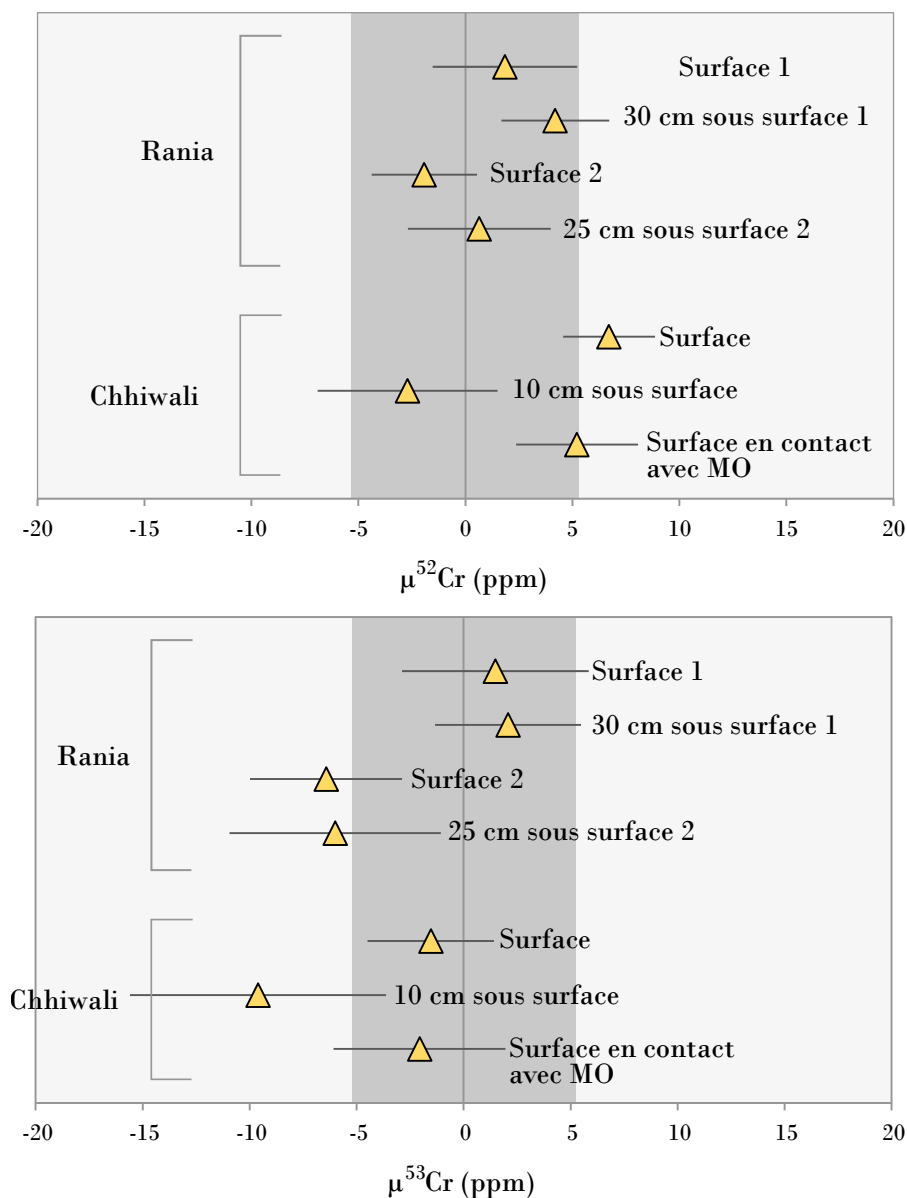


Figure 5.10 | Variations isotopiques indépendantes de la masse mesurées sur les charrées de chrome prélevées à Rania et Chhiwali. Les barres d'erreur correspondent à l'erreur interne sur chaque mesure (2SE), la zone grisée correspond à l'erreur externe (2SD) sur le standard terrestre (n = 11).

Les compositions isotopiques indépendantes de la masse mesurées dans les charrées de chrome sont, en prenant en compte l'erreur instrumentale, similaires au standard terrestre. Il n'existe pas non plus de différence significative entre les échantillons prélevés en surface et ceux prélevés à quelques dizaines de centimètres sous la surface. Enfin, la matière organique en contact avec des charrées de chrome ne semble pas induire de fractionnement isotopique indépendant de la masse.

### Échantillons issus de tannerie et de stations d'épuration

Les compositions isotopiques indépendantes de la masse mesurées dans les échantillons issus de la tannerie Prachi Leather Tannery et de la station d'épuration communale de Jajmau (Uttar Pradesh) sont présentées dans la Figure 5.11 ci-dessous, ainsi que dans les Tableaux 5.19 et 5.20 en annexe de ce chapitre.

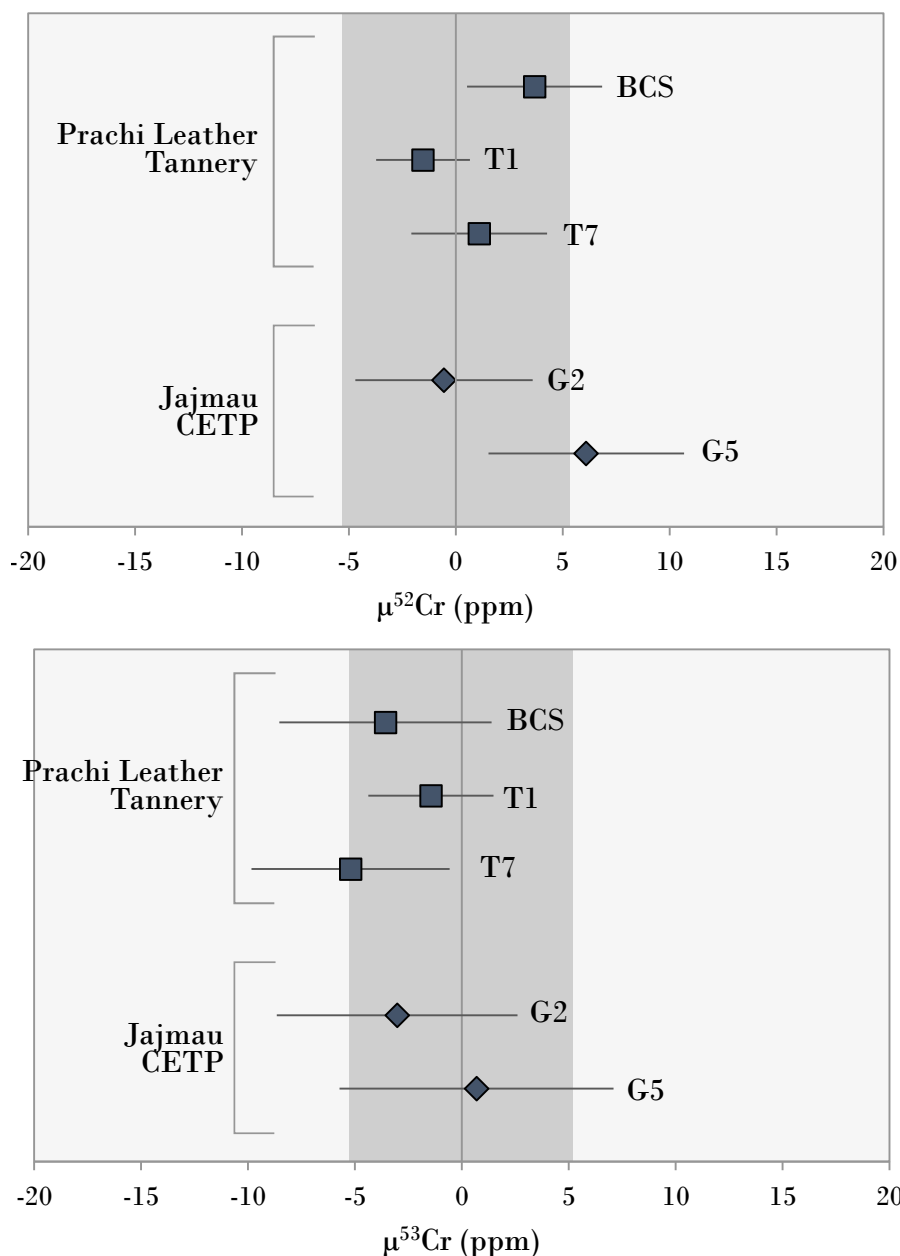


Figure 5.11 | Compositions isotopiques indépendantes de la masse mesurées dans les échantillons issus de la tannerie Prachi Leather Tannery et de la station d'épuration communale (CETP) de Jajmau.. Les barres d'erreur correspondent à l'erreur interne sur chaque mesure (2SE), la zone grisée correspond à l'erreur externe (2SD) sur le standard terrestre (n = 11). BCS = sels de chrome basiques. T1 = liqueur sortant du tambour de tannage. T7 = liquide sortant de la station d'épuration de la tannerie. G2 = effluents de tannerie entrant dans la station d'épuration de Jajmau. G5 = eau sortant de la station d'épuration de Jajmau.

Aucune déviation vis-à-vis du standard terrestre n'a été mesurée dans ces échantillons.

### Eaux de nappes

Les valeurs de composition isotopiques mesurées dans les eaux de nappes souterraines prélevées dans les villages de Rania, Chhiwali et Godhrauli sont présentées dans la Figure 5.12, ainsi que dans le Tableau 5.21 en annexe de ce chapitre.

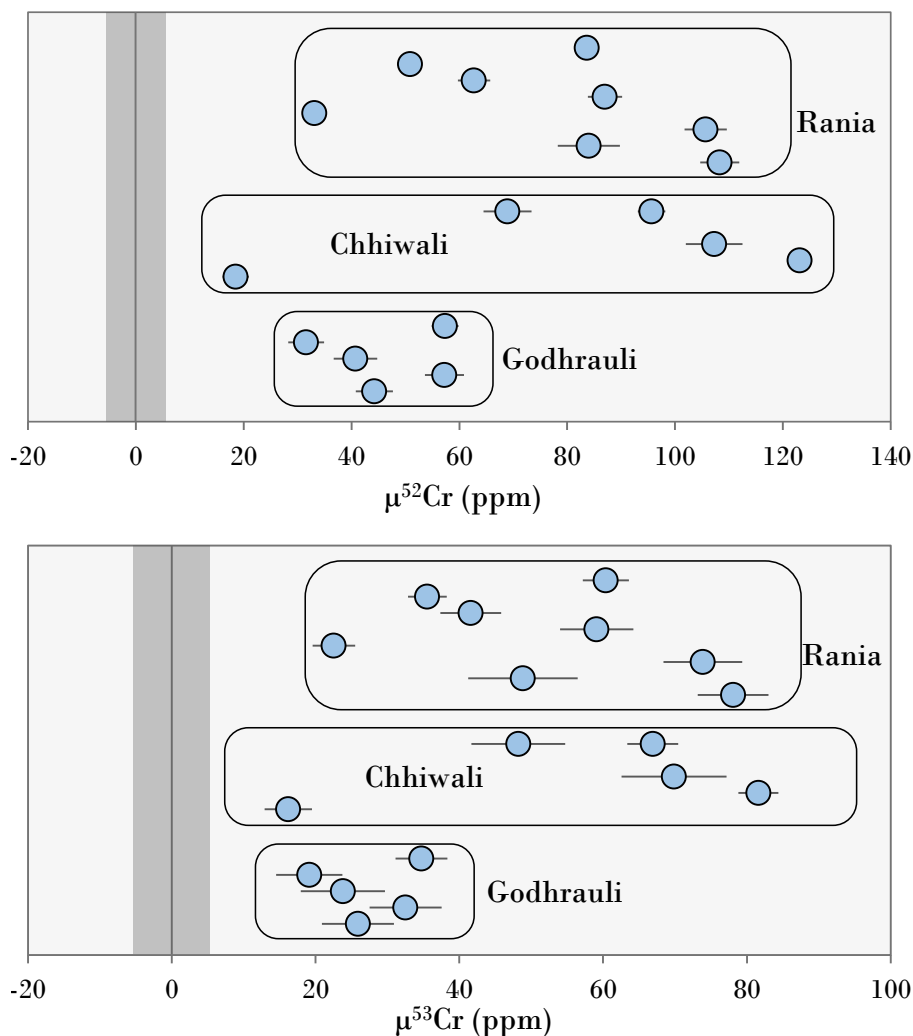


Figure 5.12 | Compositions isotopiques indépendantes de la masse mesurées dans les eaux de nappes souterraines prélevées dans les secteurs de Rania, Chhiwali et Godhrauli. Les barres d'erreur correspondent à l'erreur interne sur chaque mesure (2SE), la zone grisée correspond à l'erreur externe (2SD) sur le standard terrestre (n = 11).

Les valeurs mesurées sont significativement différentes de la valeur du standard terrestre, allant de  $18.9 \pm 2.4$  ppm à  $123.1 \pm 2.0$  ppm pour les valeurs de  $\mu^{52}\text{Cr}$  et de  $16.0 \pm 3.3$  ppm à  $81.6 \pm 2.8$  ppm pour les valeurs de  $\mu^{53}\text{Cr}$ . Toutes les eaux mesurées présentent une composition isotopique enrichie en isotopes  $^{52}\text{C}$  et  $^{53}\text{Cr}$ , avec de larges différences d'amplitude du fractionnement selon l'échantillon considéré. Les secteurs de Rania et Chhiwali présentent une large amplitude (environ 80 ppm) de

compositions isotopiques, tandis qu'à Godhrauli les échantillons mesurés présentent une amplitude plus restreinte de 20 ppm environ.

## IV. Interprétations

### A. Correction du fractionnement dépendant de la masse et type de fractionnement indépendant de la masse

De même que pour les valeurs de fractionnement isotopique indépendant de la masse mesurées dans les échantillons synthétiques issus de l'expérience de photo-oxydation, les valeurs mesurées dans les échantillons fractionnés de cette étude (c'est-à-dire les eaux de nappes) s'alignent le long d'une droite de pente  $0.72 \pm 0.13$  ( $r^2=0.99$ ) dans le diagramme  $\mu^{52}\text{Cr}$  versus  $\mu^{53}\text{Cr}$  (Figure 5.13).

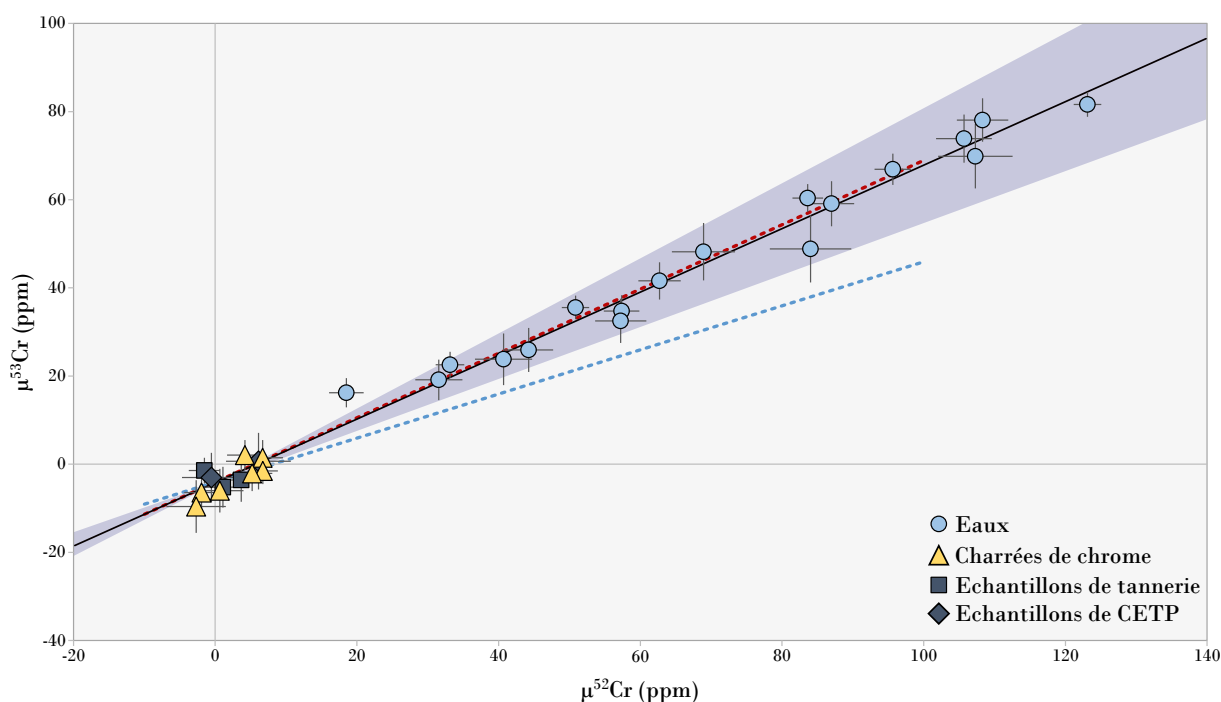


Figure 5.13 | Composition isotopique des échantillons de cette étude (eaux, charrées de chrome, échantillons issus de tannerie et de station d'épuration communale). La ligne noire correspond à la droite de corrélation le long de laquelle sont alignés les échantillons, présentant un  $r^2=0.99$  et une pente de  $0.72 \pm 0.13$ . La ligne rouge pointillée correspond à la corrélation théorique entre échantillons soumis à un effet de décalage en champ nucléaire (pente = 0.73) [Fujii et al. (2006)] [Fricke et al. (1995)]. La droite bleue pointillée correspond à la droite de fractionnement en masse (pente = 0.50).

La valeur de la pente, différente de celle de la droite de fractionnement en masse (qui vaut 0.50 dans le cas considéré, représentée en pointillés bleus sur la Figure 5.13) nous indique bien que les fractionnements isotopiques mesurés ne correspondent pas à des fractionnements dépendants de la masse mal corrigés par la loi exponentielle.

De plus, pour tous les échantillons mesurés, le fractionnement isotopique intervient à la fois

sur l'isotope  $^{52}\text{Cr}$  et sur l'isotope  $^{53}\text{Cr}$ . Cette observation permet d'écarter l'hypothèse d'un fractionnement indépendant de la masse dû à un effet d'isotope magnétique (voir chapitre 2 partie III. [Buchachenko (1976)]). En effet, l'isotope  $^{53}\text{Cr}$  étant le seul isotope du chrome à présenter un moment magnétique non-nul, en cas d'effet d'isotope magnétique, il devrait être le seul à subir une variation isotopique, ce qui n'est pas le cas dans notre étude.

L'équation fournie par Fujii et al. (2006) permettant de calculer l'amplitude d'un MIF dû à un effet de décalage en champ nucléaire peut être utilisée pour calculer la pente de la droite théorique entre  $\mu^{52}\text{Cr}$  et  $\mu^{53}\text{Cr}$  affectés par un effet de décalage en champ :

$$\mu_{NFS}^{m_i}\text{Cr} = \left( \delta \langle r^2 \rangle_{m_{54}, m_i} - \frac{m_{50}(m_i - m_{54})}{m_i(m_{50} - m_{54})} \times \delta \langle r^2 \rangle_{m_{54}, m_{50}} \right) \times a \quad (5.5)$$

Avec  $\mu_{NFS}^{m_i}\text{Cr}$  la variation isotopique due à un effet de décalage en champ affectant l'isotope  $i$ ,  $i = 52$  ou  $53$ ,  $\delta \langle r^2 \rangle_{m_{54}, m_i}$  la différence de rayon carré moyen des charges entre les isotopes  $^{54}\text{Cr}$  et  $^i\text{Cr}$ , et  $a$  une constante.

En utilisant cette équation avec les paramètres de rayon carrés moyen de distribution des charges fournis par Fricke et al. (1995) nous obtenons une pente de 0.73 (en pointillés rouge sur la Figure 5.13), similaire dans l'erreur à celle mesurée au sein de nos échantillons. Les MIF mesurés au sein de nos échantillons d'eaux sont donc attribuables à un effet de **décalage en champ nucléaire**.

## B. Absence de MIF dans les charrées de chrome, échantillons de tannerie et de station d'épuration

Notre étude a montré que la fabrication des sels de chrome basiques (BCS) à partir de la chromite ne générerait pas de MIF dans le produit (BCS) et le résidu (charrée de chrome) du processus. En effet, les BCS ainsi que les charrées de chrome ne présentent aucun fractionnement.

Les charrées de chrome auraient pu être fractionnées dans un second temps par les processus géochimiques subis dans l'environnement après leur épandage à l'air libre, mais cela n'est pas non plus le cas. La première raison à cela peut être que la fraction du chrome présent initialement dans les charrées et ayant réagi (par réaction d'oxydation notamment) est trop faible pour générer une signature de MIF mesurable. Il est également possible que les réactions intervenant sur le Cr contenu dans les charrées ne génèrent tout simplement pas de MIF. L'étude des fractionnements induits par réaction de photo-oxydation présentée dans le chapitre précédent a démontré que, suivant les conditions de spéciation du Cr, le fractionnement pouvait avoir lieu ou non. Notamment concernant la réaction de photo-oxydation, un pH initial très basique (pH = 10 dans l'expérience) ne conduit pas à la génération de MIF, alors qu'un pH initial acide (pH = 4.5) peut mener à des MIF. D'après

Matern et al. (2017) le pH des charrées de chrome est très alcalin ( $\text{pH} = 12.4$ ), il est donc possible qu'une réaction de photo-oxydation aie bien lieu en surface des charrées de chrome mais que celle-ci ne génère aucun fractionnement dû à un pH élevé.

Les procédés d'épuration des effluents ne génèrent pas non plus de MIF des isotopes du Cr. Malgré le traitement biologique utilisé dans les stations, les étapes permettant d'abaisser significativement la concentration en Cr reposent sur des phénomènes d'adsorption [Fahim et al. (2006)]. Les travaux réalisés par Ellis et al. (2004) avaient déjà conclu à l'absence de MDF induits par l'adsorption du Cr, il semble ainsi que les MIF ne soient également pas générés par les phénomènes d'adsorption.

### C. Fractionnements indépendants de la masse dans les eaux de nappes souterraines

Les fractionnements indépendants de la masse mesurés au sein des eaux de nappes souterraines sont induits par un effet de décalage en champ, comme démontré dans la partie A. de cette section. À priori ces MIF pourraient être induits par réaction d'oxydo-réduction (comme décrit dans le chapitre 4), ou par interaction avec des ligands [Fujii et al. (2008)]. Le fractionnement isotopique à l'origine des MIF mesurés dans les échantillons d'eau analysés a pu intervenir à plusieurs étapes du cycle géochimique de l'élément.

Tout d'abord, le lessivage et l'oxydation des charrées de chrome conduisant à la libération dans l'environnement du Cr sous sa forme hexavalente a pu être à l'origine de l'enrichissement des eaux en isotopes  $^{52}\text{Cr}$  et  $^{53}\text{Cr}$ . En effet, la réaction d'oxydation conduit à un enrichissement de la phase oxydée des isotopes présentant les plus petits  $\langle r^2 \rangle$ , c'est-à-dire  $^{52}\text{Cr}$  et  $^{53}\text{Cr}$ . L'oxydation peut s'opérer par interaction avec des oxydes de manganèse [Liang et al. (2021)] ou par réaction photo-induite [Dai et al. (2010)] ce qui pourrait effectivement produire des MIF dans la phase oxydée comme cela a été montré dans le chapitre 4.

D'après les expériences réalisées par Matern (2017), le mécanisme principal de libération du Cr dans l'environnement à partir des charrées de chrome est la dissolution de phases minérales contenant du Cr(VI) telles que  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ . Ces phases contenant du Cr(VI) aisément mobilisable représentent 1 à 2.3 % de la masse totale des COPR [Matern (2017)]. Il est possible que ces phases aient été enrichies en isotopes  $^{52}\text{Cr}$  et  $^{53}\text{Cr}$  lors de l'oxydation du chrome trivalent de la chromite pour la production des BCS, mais que leur part dans la composition isotopique totale des charrées de chrome soit trop faible pour être quantifiable lors de la mesure de MIF dans les charrées de chrome. La dissolution préférentielle de ces phases potentiellement enrichies en  $^{52}\text{Cr}$  et  $^{53}\text{Cr}$  pourrait être en partie la raison des MIF mesurés dans les eaux souterraines. Il serait intéressant d'effectuer des expériences de lessivage des charrées de chrome afin de mesurer les MIF dans les eaux issues de ce lessivage. Ceci permettrait de confirmer ou d'infirmer la présence de MIF hérités de l'étape de mise



en solution du Cr(VI) à partir des charrées de chrome. On peut également imaginer que le lessivage de Cr(VI) lui-même puisse engendrer un fractionnement indépendant de la masse. Néanmoins, une telle réaction de dissolution ne modifierait ni l'environnement des ligands proches du Cr, ni l'état redox du Cr et il est donc peu probable que ceci puisse produire des MIF.

Cependant, les eaux présentent de larges variations d'amplitudes de MIF, même au sein de zones contaminées par les mêmes charrées de chrome. Il est donc très probable que, si le lessivage initial a pu être à l'origine de la libération de chrome comportant des MIF, d'autres mécanismes aient également modifié la composition isotopique du Cr dans les eaux suite à son relargage.

Lors de sa percolation dans les sols, le Cr(VI) peut également réagir et être réduit par de la matière organique ou par du Fe(II) [Bartlett and James (1988)]. D'après Matern and Mansfeldt (2016), la quantité de matière organique dans les sols de la zone étudiée est faible. De plus la réduction par la matière organique est relativement lente (demi-vie de l'ordre de jours ou semaines) [Zhilin et al. (2004)] et peu favorisée à pH neutre et basique [Wittbrodt and Palmer (1995)]. Ceci suggère que le processus de réduction principal du Cr(VI) se fait par interaction avec du Fe(II) [Whittleston et al. (2011)]. Aux conditions de pH et potentiel redox mesurées au cours de notre étude dans les eaux analysées ( $7.0 < \text{pH} < 7.7$  et  $0.04 \text{ mV} < \text{Eh} < 0.13 \text{ mV}$ ), le fer peut se trouver sous forme réduite. Si le Cr(III) formé par ces réductions est mobilisé et s'accumule dans les sols (par précipitation d'une phase d'oxyhydroxydes Cr(III)-Fe(III) par exemple [Fendorf (1995)]), il ne percole pas avec le Cr(VI) et la réaction de réduction augmente alors l'enrichissement en isotopes 52 et 53 du Cr contenu dans l'eau.

L'amplitude des MIF mesurés dans les échantillons d'eau présentent une corrélation positive (zone de Rania :  $r = 0.65$ , zone de Chhiwali/Godhraul :  $r = 0.67$ ) avec la distance à la source de la pollution (Figure 5.14.B).

L'évolution du rapport Cr(VI)/Cl<sup>-</sup> en fonction de la distance à la source de la pollution des eaux échantillonnées montre une corrélation négative (zone de Rania :  $r = -0.82$ , zone de Chhiwali/Godhraul :  $r = -0.79$ ) entre ces deux paramètres (Figure 5.14.A). La normalisation de la concentration en Cr(VI) des eaux par la concentration en Cl<sup>-</sup> permet de minimiser les effets de dilution : Cl<sup>-</sup> est considéré comme conservatif pour calculer les flux d'eau car il est relativement inerte [Elderfield (1998)]. La diminution de la concentration en Cr(VI) en fonction de la distance à la source est donc due soit à une réduction par les composés des sols dans lesquels l'eau contaminée percole, soit à l'adsorption du Cr(VI). Les travaux effectués par Matern and Mansfeldt (2016) sur des sols des mêmes secteurs que ceux dans lesquels nos travaux ont été menés ont montré que le Cr(VI) était hautement soluble dans ces sols et son adsorption inhibée. En effet, aux conditions de potentiel redox et de pH de notre étude, la forme dominante du chrome hexavalent est CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (calculs réalisés

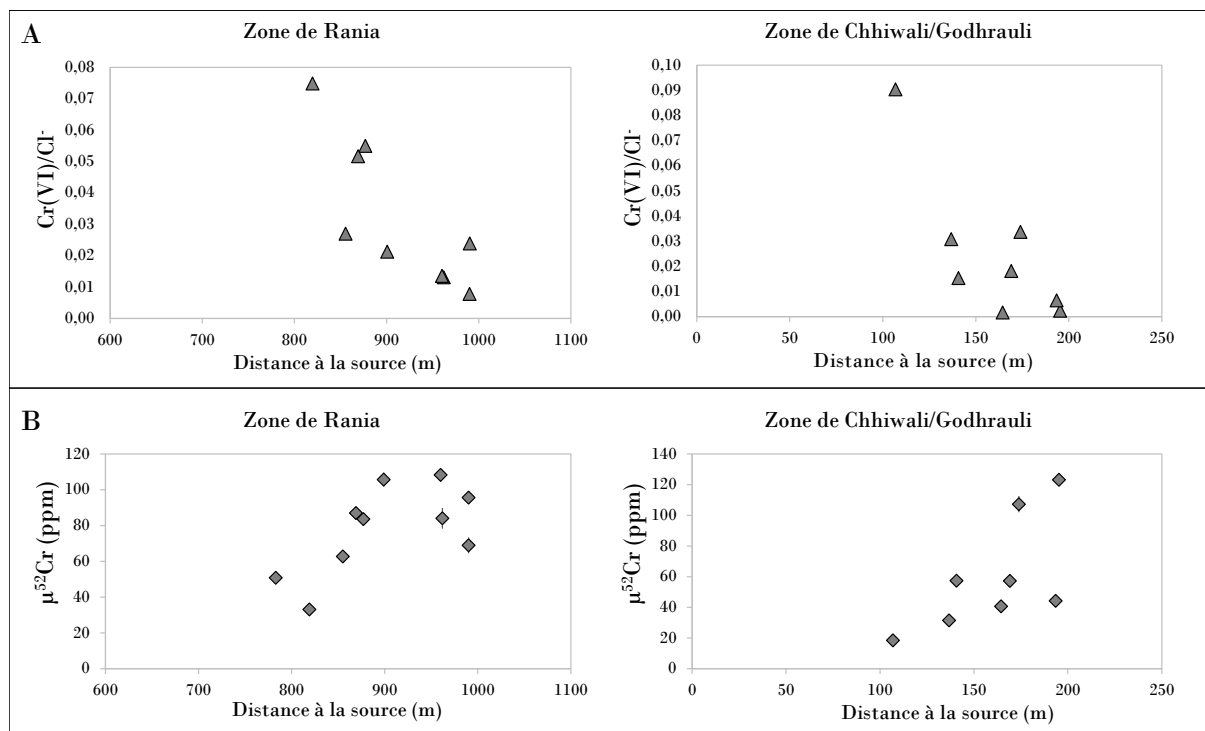


Figure 5.14 | : A. Concentration en Cr(VI) en fonction de la distance à la zone d'épandage des charrées de chrome la plus proche, normalisé par Cl<sup>-</sup> afin de s'affranchir des effets de dilution [Elderfield (1998)]. La distance aux charrées de chrome est calculée par l'hypoténuse du triangle de cotés distance à la zone et profondeur du puit échantillonné. B. Fractionnement isotopique indépendant de la masse du <sup>52</sup>Cr en fonction de la distance à la zone d'épandage des charrées de chrome la plus proche.

avec Visual MINTEQ 3.1.), ce qui est cohérent avec les études publiées précédemment sur le sujet [Matern (2017)][Bhattacharya et al. (2020)]. Pour ces mêmes conditions de pH (neutre à légèrement basique) la charge de surface des minéraux argileux du sol (constitué principalement d'illite, de vermiculite et de smectite [Matern and Mansfeldt (2016)]) est négative [Dultz et al. (2012)], causant une répulsion des ions  $CrO_4^{2-}$ . Bhattacharya et al. (2020) ont également suggéré que la formation de colloïdes de formule  $BaCrO_4$  pouvait séquestrer du Cr(VI), cependant étant donné les très faibles concentrations en Ba mesurées au sein des eaux étudiées ( $[Ba] < 0.47$  mg/L, valeur médiane à 0.16 mg/L) cette voie de séquestration du Cr(VI) est peu probable d'un point de vue stoechiométrique. Ces conclusions suggèrent donc que la diminution du Cr(VI) avec l'éloignement à la source de la pollution serait plutôt due à la réduction du Cr(VI) au fur et à mesure de sa percolation dans les sols.

Ce processus conduirait ainsi à une « distillation isotopique » du Cr(VI), causant son enrichissement en isotopes <sup>52</sup>Cr et <sup>53</sup>Cr au cours de la migration du Cr(VI) contaminant. L'amplitude des MIF mesurés dans les eaux pourrait ainsi être un proxy du taux de réduction du Cr(VI).

L'analyse des MIF pour un plus grand nombre d'échantillons d'eaux (notamment des échantillons présentant une plus faible concentration en Cr(VI)) pourrait permettre d'étoffer ces hypothèses. De

plus, il serait intéressant de mesurer les MIF dans les eaux non-contaminées de la zone étudiée afin de connaître la composition isotopique en Cr de base de l'eau avant sa contamination.

## V. Conclusions

Les analyses des fractionnements isotopiques du Cr dans des échantillons variés provenant d'un contexte de forte pollution en chrome par les activités de tanneries dans la région de Kanpur (Uttar Pradesh, Inde) ont montré que seuls certains échantillons spécifiques présentaient des fractionnements indépendants de la masse sur les isotopes  $^{52}\text{Cr}$  et  $^{53}\text{Cr}$ . L'amplitude relative de ces fractionnements permet d'identifier de manière univoque un effet de décalage de champ nucléaire.

Aucun des échantillons associés aux processus industriels de purification des sels de chrome, de tannage du cuir et d'épuration des effluents de tanneries ne présente de MIF. En revanche, les échantillons d'eaux de nappes souterraines prélevés dans les trois localités étudiées (Rania, Chhiwali et Godhrauli) présentent tous un enrichissement en isotopes  $^{52}\text{Cr}$  et  $^{53}\text{Cr}$ . L'amplitude de ces MIF varie très largement, y compris au sein d'une même localité et présentent une corrélation positive avec l'éloignement à la source de la pollution. Ces différences d'amplitude sont corrélées à une diminution de la teneur en Cr(VI) qui est attribuée à la réduction progressive du Cr(VI) au cours de sa percolation dans les sols et les aquifères, conduisant à un phénomène de distillation isotopique. Ces résultats sont très encourageants quant aux potentiels de l'étude des MIF du Cr comme traceurs de pollution. En effet, ils ont montré que ces MIF étaient spécifiques : aucun MIF n'est induit par les procédés industriels, les seuls MIF mesurés sont induits par les processus géochimiques dans l'environnement et plus spécifiquement par la réduction du Cr(VI) alors que les fractionnements dépendants de la masse peuvent dépendre des phénomènes d'adsorption ou de complexation par des molécules organiques et que l'amplitude des fractionnements de type MDF dépend du type de réduction. Il serait ainsi envisageable d'utiliser les MIF du Cr contenu dans les eaux comme proxy de la réduction du Cr(VI).

## Bibliographie

- Agarwal, M., Singh, M., and Hussain, J. (2019). Assessment of groundwater quality with special emphasis on nitrate contamination in parts of Gautam Budh Nagar district, Uttar Pradesh, India. *Acta Geochimica*, 38(5) :703–717.
- Ahamad, A., Madhav, S., Singh, P., Pandey, J., and Khan, A. H. (2018). Assessment of groundwater quality with special emphasis on nitrate contamination in parts of Varanasi City, Uttar Pradesh, India. *Applied Water Science*, 8(4) :115.
- Alam, M. Z., Ahmad, S., and Malik, A. (2009). Genotoxic and Mutagenic Potential of Agricultural Soil Irrigated with Tannery Effluents at Jajmau (Kanpur), India. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 57(3) :463–476.
- Aleem, A. and Malik, A. (2003). Genotoxic hazards of long-term application of wastewater on agricultural soil. *Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis*, 538(1-2) :145–154.
- Almeida, M. and Boaventura, R. A. (1998). Chromium precipitation from tanning spent liquors using industrial alkaline residues : A comparative study. *Waste Management*, 17(4) :201–209.
- Ansari, A. A., Singh, I. B., and Tobschall, H. J. (1999). Status of anthropogenically induced metal pollution in the Kanpur-Unnao industrial region of the Ganga Plain, India. *Environmental Geology*, 38(1) :25–33.
- Apte, A., Tare, V., and Bose, P. (2006). Extent of oxidation of Cr(III) to Cr(VI) under various conditions pertaining to natural environment. *Journal of Hazardous Materials*, 128(2-3) :164–174.
- Arslan, C. and Orhan, G. (1997). Investigation of CrVI oxide production from chromite concentrate by alkali fusion.
- Bamane, S. D., Bhojwani, V., Balkunde, P. L., Bhattacharya, M., Gupta, I., Mohapatra, A. K., Shekhar, A., and Singh, A. (2021). Smartphone-enabled field monitoring tool for rapid hexavalent chromium detection in water. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 413(13) :3455–3469.
- Bartlett, R. and James, B. (1988). Mobility and bioavailability of chromium in soils. In Nriagu, J. and Nieboer, E., editors, *Chromium in Natural and Human Environments*, page 276. Wiley, New York.
- Beghetto, V., Zancanaro, A., Scrivanti, A., Matteoli, U., and Pozza, G. (2013). The Leather Industry : A Chemistry Insight Part I : an Overview of the Industrial Process. page 12.
- Bhattacharya, M., Shrivastav, A., Bhole, S., Silori, R., Mansfeldt, T., Kretzschmar, R., and Singh, A. (2020). Processes Governing Chromium Contamination of Groundwater and Soil from a Chromium Waste Source. *ACS Earth and Space Chemistry*, 4(1) :35–49.
- Buchachenko, A. L. (1976). Magnetic Effects in Chemical Reactions. *Russian Chemical Reviews*, 45(5) :375–390.

- Chakraborti, D., Ghorai, S. K., Das, B., Pal, A., Nayak, B., and Shah, B. A. (2009). Arsenic exposure through groundwater to the rural and urban population in the Allahabad-Kanpur track in the upper Ganga plain. *Journal of Environmental Monitoring*, 11(8) :1455.
- Chakraborty, K. and Chakraborty, T. (1984). Geological features and origin of the chromite deposits of sukinda valley, Orissa, India. *Mineralium Deposita*, 19(4).
- Chaurasia, A. K., Pandey, H. K., Tiwari, S. K., Prakash, R., Pandey, P., and Ram, A. (2018). Groundwater Quality assessment using Water Quality Index (WQI) in parts of Varanasi District, Uttar Pradesh, India. *Journal of the Geological Society of India*, 92(1) :76–82.
- Chrysochoou, M., Dermatas, D., Grubb, D. G., Moon, D. H., and Christodoulatos, C. (2010). Importance of Mineralogy in the Geoenvironmental Characterization and Treatment of Chromite Ore Processing Residue. *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering*, 136(3) :510–521.
- Clay, J. L., Pearse, J. F., and Trethewey, D. H. (1950). An acid process for the production of chromic anhydride from chromite ore. *Journal of the Society of Chemical Industry*, 69(9) :275–282.
- Dai, R., Yu, C., Liu, J., Lan, Y., and Deng, B. (2010). Photo-Oxidation of Cr(III)Citrate Complexes Forms Harmful Cr(VI). *Environmental Science & Technology*, 44(18) :6959–6964.
- Darrie, G. (2001). Commercial Extraction Technology and Process Waste Disposal in the Manufacture of Chromium chemicals From Ore. *Environmental Geochemistry and Health*, 23 :187–193.
- Dultz, S., An, J.-H., and Riebe, B. (2012). Organic cation exchanged montmorillonite and vermiculite as adsorbents for Cr(VI) : Effect of layer charge on adsorption properties. *Applied Clay Science*, 67-68 :125–133.
- Durai, G. and Rajasimann, R. (2011). Biological Treatment of Tannery Wastewater - A Review. *Journal of Environmental Science and Technology*, 136 :1–17.
- Elderfield, H. (1998). Biogeochemistry. an analysis of global change, 2nd ed. *Geological Magazine*, 135(6) :819–842.
- Ellis, A. S., Johnson, T. M., and Bullen, T. D. (2004). Using Chromium Stable Isotope Ratios To Quantify Cr(VI) Reduction : Lack of Sorption Effects. *Environmental Science & Technology*, 38(13) :3604–3607.
- Fahim, N., Barsoum, B., Eid, A., and Khalil, M. (2006). Removal of chromium(III) from tannery wastewater using activated carbon from sugar industrial waste. *Journal of Hazardous Materials*, 136(2) :303–309.
- Farmer, J. G., Thomas, R. P., Graham, M. C., Geelhoed, J. S., Lumsdon, D. G., and Paterson, E. (2002). Chromium speciation and fractionation in ground and surface waters in the vicinity of chromite ore processing residue disposal sites. *Journal of Environmental Monitoring*, 4(2) :235–243.
- Fendorf, S. E. (1995). Surface reactions of chromium in soils and waters. *Geoderma*, 67(1-2) :55–71.

- Freese, K., Miller, R., Cutright, T., and Senko, J. (2014). Review of Chromite Ore Processing Residue (COPR) : Past Practices, Environmental Impact and Potential Remediation Methods. *Current Environmental Engineering*, 1(2) :82–90.
- Fricke, G., Bernhardt, C., Heilig, K., Schaller, L., Schellenberg, L., Shera, E., and Dejager, C. (1995). Nuclear Ground State Charge Radii from Electromagnetic Interactions. *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, 60(2) :177–285.
- Fujii, T., Moynier, F., and Albarede, F. (2006). Nuclear field vs. nucleosynthetic effects as cause of isotopic anomalies in the early Solar System. *Earth and Planetary Science Letters*, 247(1-2) :1–9.
- Fujii, T., Moynier, F., Yin, Q.-Z., and Yamana, H. (2008). Mass-Independent Isotope Fractionation in the Chemical Exchange Reaction of Chromium (III) Using a Crown Ether. *Journal of Nuclear Science and Technology*, 45(sup6) :6–9.
- Földi, C., Dohrmann, R., Matern, K., and Mansfeldt, T. (2013). Characterization of chromium-containing wastes and soils affected by the production of chromium tanning agents. *Journal of Soils and Sediments*, 13(7) :1170–1179.
- Gao, H. and Stenstrom, M. K. (2020). The influence of wind in secondary settling tanks for wastewater treatment—A computational fluid dynamics study. Part I : Circular secondary settling tanks. *Water Environment Research*, 92(4) :541–550.
- Geelhoed, J. S., Meeussen, J. C., Hillier, S., Lumsdon, D. G., Thomas, R. P., Farmer, J. G., and Paterson, E. (2002). Identification and geochemical modeling of processes controlling leaching of Cr(VI) and other major elements from chromite ore processing residue. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66(22) :3927–3942.
- Guhathakurta, P., Prasad, A. K., Sable, S. T., and Advani, S. C. (2020). Observed Rainfall Variability and Changes Over Uttar Pradesh State.
- Gujar, A. R., Ambre, N. V., Mislankar, P. G., and Iyer, S. D. (2010). Ilmenite, Magnetite and Chromite Beach Placers from South Maharashtra, Central West Coast of India. *Resource Geology*, 60(1) :71–86.
- Guo, Z.-R., Zhang, G., Fang, J., and Dou, X. (2006). Enhanced chromium recovery from tanning wastewater. *Journal of Cleaner Production*, 14(1) :75–79.
- Gupta, A. K. and Sinha, S. (2006). Chromium Levels in Vegetables and Grains Grown on Tannery Effluent Irrigated Area of Jajmau, Kanpur, India : Influence on Dietary Intake. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 77(5) :658–664.
- Gupta, A. K., Sinha, S., Basant, A., and Singh, K. P. (2007). Multivariate Analysis of Selected Metals in Agricultural Soil Receiving UASB Treated Tannery Effluent at Jajmau, Kanpur (India). *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 79(5) :577–582.
- Gustavon, K. (1946). Evidence for the rupture of intermolecularly coordinated peptide bonds in the heat denaturation ( shrinkage ) of collagen. *Journal of the American Leather Chemists Association*, 41 :47–58.

- HHS (2012). *Toxicological profile for Chromium*. U.S. Department of Health and Human Services, Agency for Toxic Substances and Disease Registry.
- Hillier, S., Roe, M., Geelhoed, J., Fraser, A., Farmer, J., and Paterson, E. (2003). Role of quantitative mineralogical analysis in the investigation of sites contaminated by chromite ore processing residue. *Science of The Total Environment*, 308(1-3) :195–210.
- Idrees, N., Sarah, R., Tabassum, B., and Abd\_Allah, E. F. (2020). Evaluation of some heavy metals toxicity in *Channa punctatus* and riverine water of Kosi in Rampur, Uttar Pradesh, India. *Saudi Journal of Biological Sciences*, 27(5) :1191–1194.
- Indian Bureau of Mines (2014). *Annual Report 2013-14*.
- Jover-Smet, M., Martín-Pascual, J., and Trapote, A. (2017). Model of Suspended Solids Removal in the Primary Sedimentation Tanks for the Treatment of Urban Wastewater. *Water*, 9(6) :448.
- Khan, M. K., Khalid, M. A., and Mishra, S. (2017). Bioaccumulation of chromium and nickel by fungal isolates from tannery effluent collection site from Kanpur, Uttar Pradesh, India. page 6.
- Kumar, S. and Quaff, A. R. (2020). Treatment of domestic wastewater containing phosphate using water treatment sludge through UASB–clariflocculator integrated system. *Environment, Development and Sustainability*, 22(5) :4537–4550.
- Kumar, S. and Saxena, A. (2011). Chemical weathering of the Indo-Gangetic alluvium with special reference to release of fluoride in the groundwater, Unnao district, Uttar Pradesh. *Journal of the Geological Society of India*, 77(5) :459–477.
- Lago, B. L., Rabinowicz, M., and Nicolas, A. (1982). Podiform Chromite Ore Bodies : a Genetic Model. *Journal of Petrology*, 23(1) :103–125.
- Lee, C. (1996). A Review of Mineralization in the Bushveld Complex and some other Layered Intrusions. In *Developments in Petrology*, volume 15, pages 103–145. Elsevier.
- Liang, J., Huang, X., Yan, J., Li, Y., Zhao, Z., Liu, Y., Ye, J., and Wei, Y. (2021). A review of the formation of Cr(VI) via Cr(III) oxidation in soils and groundwater. *Science of The Total Environment*, 774 :145762.
- Lofrano, G., Meriç, S., Zengin, G. E., and Orhon, D. (2013). Chemical and biological treatment technologies for leather tannery chemicals and wastewaters : A review. *Science of The Total Environment*, 461-462 :265–281.
- Mainardis, M., Buttazzoni, M., and Goi, D. (2020). Up-Flow Anaerobic Sludge Blanket (UASB) Technology for Energy Recovery : A Review on State-of-the-Art and Recent Technological Advances. *Bioengineering*, 7(2) :43.
- Majzlan, J., Schlicht, H., Wierzbicka-Wieczorek, M., Giester, G., Pöllmann, H., Brömme, B., Doyle, S., Buth, G., and Bender Koch, C. (2013). A contribution to the crystal chemistry of the voltaite group : solid solutions, Mössbauer and infrared spectra, and anomalous anisotropy. *Mineralogy and Petrology*, 107(2) :221–233.

- Mann, B. R. and McMillan, M. M. (2017). The Chemistry of the Leather Industry.
- Matern, K. (2017). Chromium contamination associated with Chromite Ore Processing Residue (COPR) in the area of Kanpur, Uttar Pradesh, India.
- Matern, K., Kletti, H., and Mansfeldt, T. (2016). Chemical and mineralogical characterization of chromite ore processing residue from two recent Indian disposal sites. *Chemosphere*, 155 :188–195.
- Matern, K. and Mansfeldt, T. (2016). Chromate adsorption from chromite ore processing residue eluates by three Indian soils. *Environmental Chemistry*, 13(4) :674.
- Matern, K., Weigand, H., Singh, A., and Mansfeldt, T. (2017). Environmental status of groundwater affected by chromite ore processing residue (COPR) dumpsites during pre-monsoon and monsoon seasons. *Environmental Science and Pollution Research*, page 11.
- Paul, D., Choudhary, B., Gupta, T., and Jose, M. T. (2014). Spatial distribution and the extent of heavy metal and hexavalent chromium pollution in agricultural soils from Jajmau, India. *Environmental Earth Sciences*, 73(7) :3565–3577.
- Pearre, N. and Van Heyl, A. (1960). *Chromite and Other Mineral Deposits in Serpentine Rocks of the Piedmont Upland, maryland, Pennsylvania and Delaware*. U.S. Government Printing Office, issue 1082 edition.
- Prasad, R. S. (2020). *Directions under Section 18 (1) of the Water (Prevention and Control of Pollution) Act, 1974 - Non Compliance of CETP, Jajmau, Kanpur-Reg.* Central Pollution Control Board, Ministry Of Environment, Forest and Climate Change, Govt of India, Lucknow.
- Raghu, D. and Hsieh, H. (1989). Origin, properties and disposal problems of chromium ore residue. *International Journal of Environmental Studies*, 34(3) :227–235.
- Rai, D., Eary, L., and Zachara, J. (1989). Environmental Chemistr of Chromium. *The Science of Total Environment*, 86 :15–23.
- Raju, N. J., Dey, S., Gossel, W., and Wycisk, P. (2012). Fluoride hazard and assessment of groundwater quality in the semi-arid Upper Panda River basin, Sonbhadra district, Uttar Pradesh, India. *Hydrological Sciences Journal*, 57(7) :1433–1452.
- Rýglová, , Braun, M., and Suchý, T. (2017). Collagen and Its Modifications-Crucial Aspects with Concern to Its Processing and Analysis. *Macromolecular Materials and Engineering*, 302(6) :1600460.
- Sankararamkrishnan, N., Gupta, A., and Chauhan, V. S. (2015). Status of Arsenic Contamination Along the Gangetic Plain of Ballia and Kanpur district, Uttar Pradesh, India and Possible Remedial Measures. page 7.
- Sankararamkrishnan, N., Sharma, A. K., and Iyengar, L. (2008). Contamination of nitrate and fluoride in ground water along the Ganges Alluvial Plain of Kanpur district, Uttar Pradesh, India. *Environmental Monitoring and Assessment*, 146(1-3) :375–382.



- Saravanabhavan, S., Thanikaivelan, P., Rao, J. R., Nair, B. U., and Ramasami, T. (2004). Natural Leathers from Natural Materials : Progressing toward a New Arena in Leather Processing. *Environmental Science & Technology*, 38(3) :871–879.
- Sharma, P., Meher, P. K., Kumar, A., Gautam, Y. P., and Mishra, K. P. (2014). Changes in water quality index of Ganges river at different locations in Allahabad. *Sustainability of Water Quality and Ecology*, 3-4 :67–76.
- Singh, A., Sharma, R. K., Agrawal, M., and Marshall, F. M. (2010). Health risk assessment of heavy metals via dietary intake of foodstuffs from the wastewater irrigated site of a dry tropical area of India. *Food and Chemical Toxicology*, 48(2) :611–619.
- Singh, K. P., Mohan, D., Sinha, S., and Dalwani, R. (2004). Impact assessment of treated/untreated wastewater toxicants discharged by sewage treatment plants on health, agricultural, and environmental quality in the wastewater disposal area. *Chemosphere*, 55(2) :227–255.
- Singh, R., Sachan, V., Ansari, M., and Kamyotra, J. (2013). Groundwater Pollution due to Chromium Hazardous Waste Disposal in Rania-Kanchandpur Area, Distt Kanpur Dehat(R), U.P., India : A Case Study. In *International Day for Biological Diversity Water and Biodiversity*, pages 11–16. Uttar Pradesh State Biodiversity Board.
- Sinha, S., Gupta, A. K., Bhatt, K., Pandey, K., Rai, U. N., and Singh, K. P. (2006). Distribution of Metals in the Edible Plants Grown at Jajmau, Kanpur (India) Receiving Treated Tannery Wastewater : Relation with Physico-Chemical Properties of the Soil. *Environmental Monitoring and Assessment*, 115(1-3) :1–22.
- Srinivasa Gowd, S., Ramakrishna Reddy, M., and Govil, P. (2010). Assessment of heavy metal contamination in soils at Jajmau (Kanpur) and Unnao industrial areas of the Ganga Plain, Uttar Pradesh, India. *Journal of Hazardous Materials*, 174(1-3) :113–121.
- Srivastava, A., Singh, S., Prakash, R., and Srivastava, S. (2013). Impact of Tanneries on Ground water Quality in Kanchandpur Area, Kanpur Dehat District, UP. *Journal of the Institution of Public Health Engineers*, 2 :19–26.
- Tare, V., Gupta, S., and Bose, P. (2003). Case Studies on Biological Treatment of Tannery Effluents in India. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 53(8) :976–982.
- Tathavadkar, V. D., Antony, M. P., and Jha, A. (2004). An investigation of the mineralogical properties of chemical grade chromite minerals. *Scandinavian Journal of Metallurgy*, 33(2) :65–75.
- Tathavadkar, V. D., Jha, A., and Antony, M. P. (2001). The soda-ash roasting of chromite minerals : Kinetics considerations. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 32(4) :593–602.
- Wang, D., He, S., Shan, C., Ye, Y., Ma, H., Zhang, X., Zhang, W., and Pan, B. (2016). Chromium speciation in tannery effluent after alkaline precipitation : Isolation and characterization. *Journal of Hazardous Materials*, 316 :169–177.

- Wazne, M., Jagupilla, S. C., Moon, D. H., Christodoulatos, C., and Koutsospyros, A. (2008). Leaching Mechanisms of Cr(VI) from Chromite Ore Processing Residue. *Journal of Environmental Quality*, 37(6) :2125–2134.
- Whittleston, R. A., Stewart, D. I., Mortimer, R. J., Tilt, Z. C., Brown, A. P., Geraki, K., and Burke, I. T. (2011). Chromate reduction in Fe(II)-containing soil affected by hyperalkaline leachate from chromite ore processing residue. *Journal of Hazardous Materials*, 194 :15–23.
- Wittbrodt, P. R. and Palmer, C. D. (1995). Reduction of Cr(VI) in the Presence of Excess Soil Fulvic Acid. *Environmental Science & Technology*, 29(1) :255–263.
- World Health Organization (2017). *Guidelines for drinking-water quality*. OCLC : 975491910.
- Zhilin, D. M., Schmitt-Kopplin, P., and Perminova, I. V. (2004). Reduction of Cr(VI) by peat and coal humic substances. *Environmental Chemistry Letters*, 2(3) :141–145.

## Annexes

	Référence échantillon	Profondeur (m)	Propriétaire	Type	Lat	Long
<b>Rania</b>						
1	S1	n.r.	StiurayPal	n.r.	26°23'38"	80°03'1"
2	S2	n.r.	Chhotey Ali	n.r.	26°23'39"	82°03'0"
3	S3	30	Saddiq	n.r.	26°34'36"	80°9'13"
4	S4	30	Noom Alam	n.r.	26°34'36"	80°9'13"
5	S5	n.r.	Lallan Khan	n.r.	26°23'41"	80°03'0"
6	S6	12	Ghanshyan Pal Govt T.W	LHP	26°23'37"	80°02'57"
7	S7	27	Rajendralal	n.r.	26°23'37"	80°02'57"
8	S8	30	Radhey Shyam	n.r.	26°23'39"	80°03'02"
9	S9	n.r.	Ghan Shyam	n.r.	26°23'39"	80°03'02"
10	S10	12	Suresh Pal	LHP	26°23'38"	80°03'0"
11	S11	12	Manoj IndraPal	LHP	26°23'38"	80°03'0"
12	S12	30	Ram Kishan Pal	n.r.	26°23'38"	80°03'0"
13	S13	12	Porem Chandra Mewalal Pal	LHP	26°23'38"	80°03'0"
14	S14	37	Ashok Pal	n.r.	26°23'38"	80°03'0"
15	S15	30	Devi Prasad Dharmendra	pompe submersible	26°23'40"	80°03'01"
16	S16	30	Suresh Pal	pompe submersible	26°23'40"	80°03'01"
17	S17	12	Rampal	LHP	26°30'56"	80°14'02"
18	S18	12	RajPal	LHP	26°30'56"	80°14'02"
19	S19	n.r.	Karvendraveer	CTW	26°30'56"	80°14'02"
20	S20	56	VishwalNath Pal	CTW	26°23'36"	80°02'55"
21	S21	n.r.	VishwalNath Pal	LHP	26°23'36"	80°02'55"
22	S22	40	Shreekrishna	LHP	26°23'36"	80°02'55"
23	S23	12	Ram Singh	LHP	26°23'34"	80°02'54"
24	S24	12	Chandrkishom	LHP	26°23'34"	80°02'54"
25	S25	n.r.	RamChandra	LHP	26°23'32"	80°02'54"
26	S26	n.r.	PaiChandra	CTW	26°23'32"	80°02'54"
27	S27	n.r.	Ranjeet Pal	CTW	26°23'33"	80°02'53"
28	S28	n.r.	Raghnandan Pal	LHP	26°23'33"	80°02'53"
29	S29	12	Ashardi Lal	LHP	26°23'33"	80°02'53"
30	S30	30	DeshRaj Pal	LHP	26°23'33"	80°02'53"
31	S31	21	Indrajeet Pal	LHP	26°23'33"	80°02'53"
32	S32	n.r.	Lala Ram	CTW	26°23'33"	80°02'53"
33	S33	12	Indra Pal	LHP	26°23'33"	80°02'53"

Tableau 5.9 | Détails sur les puits échantillonnés dans le secteur de Rania. CTW = common tube wells, LHP = local hand pump, ODW = open dug wells. n.r. = non-renseigné.

Référence échantillon	Profondeur (m)	Propriétaire	Type	Lat	Long
<b>Chhiwali</b>					
34	F S1	n.r.	Primary school Rahsupur	n.r.	26°10'49" 80°32'30"
35	F S2	37	Ramsongh SloChakku Singh	n.r.	26°10'47" 80°32'29"
36	F S3	37	TejBahador Singh	n.r.	26°10'50" 80°32'30"
37	F S4	26	RamJaane Gulta	n.r.	26°10'49" 80°32'29"
38	F S5	34	Munni Lal Prajaati	LHP	26°10'47" 80°32'33"
39	F S6	n.r.	Subbu	CTW	26°10'50" 80°32'22"
40	F S7	n.r.	Dhanpatisingh	CTW	26°10'51" 80°32'22"
41	F S8	n.r.	Bholasingh	CTW	26°10'50" 80°32'15"
42	F S9	12	Surendra Singh Raja Singh	ODW	26°11'46" 80°32'17"
43	F S10	91	Arvind Kumar Savita	pompe submersible	26°11'46" 80°32'16"
44	F S11	11	Suraj Bhan Singh	ODW	26°11'43" 80°32'15"
45	F S12	n.r.	Dagannath Singh	ODW	26°11'45" 80°32'17"
46	F S13	11	Pradeep Tiwari	ODW	26°11'45" 80°32'15"
47	F S14	n.r.	AnilKumar	LHP	26°11'48" 80°32'17"
48	F S15	91	Harisprasad	Pompe d'irrigation	26°11'48" 80°32'17"
49	F S16	n.r.	Shivkumar Kotedar	n.r.	26°11'41" 80°32'19"
50	F S26	31	Parvez Farm	CTW	26°11'38" 80°33'46"
51	F S27	20	Jaishanker Tiwari AbhayPur	n.r.	26°11'43" 80°33'17"
52	F S28	41	Junior High School AbhayPur	CTW	26°11'43" 80°33'17"
53	F S29	24	Mahesh Mishra AshaPur	n.r.	26°11'41" 80°32'17"
54	F S30	18	Brijesh Awasbhi	n.r.	26°11'45" 80°33'13"
55	F S31	39	Kallu's Home	CTW	26°11'43" 80°33'13"
56	F S32	37	Sarvesh Kumar	n.r.	26°11'43" 80°33'13"
57	F S33	32	Dev Singh	n.r.	26°11'43" 80°33'13"

Tableau 5.10 | Détails sur les puits échantillonnés dans le secteur de Chhiwali. CTW = common tube wells, LHP = local hand pump, ODW = open dug wells. n.r. = non-renseigné.

Référence échantillon	Profondeur (m)	Propriétaire	Type	Lat	Long
<b>Godhrauli</b>					
58	F S17	34	Ambika Prasad	CTW	26°08'50" 80°34'09"
59	F S18	32	Kali Temple	CTW	26°08'51" 80°33'45"
60	F S19	22	Arvind Pandey	CTW	26°08'51" 80°34'09"
61	F S20	n.r.	Asay Shukla	CTW	26°08'50" 80°34'07"
62	F S21	38	Uday Singh	n.r.	26°08'53" 80°34'06"
63	F S22	6	Ramesh Singh	CTW	26°08'53" 80°34'06"
64	F S23	27	Mandir Shiva Temple	CTW	26°08'53" 80°34'07"
65	F S24	37	Ankit	n.r.	26°08'53" 80°34'07"
66	F S25	101	Raja Khan	pompe submersible	26°08'53" 80°34'07"

Tableau 5.11 | Détails sur les puits échantillonnés dans le secteur de Godhrauli. CTW = common tube wells, LHP = local hand pump, ODW = open dug wells. n.r. = non-renseigné.

	Réf échant	pH	EC	Alc	Cr(VI)	Cr(III)	Total Cr	Cl-	F-	NO3-	SO42-	Al	As
	Unité		mS/cm	mmol/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	µg/L	µg/L
	<b>Rania</b>												
1	S1	7,62	0,9	n.m.	2,42	1,10	3,51	43,94	1,70	22,54	88,77	5,63	8,64
2	S2	8,28	0,9	9	i.l.d.	i.l.d.	i.l.d.	21,45	1,68	13,49	90,46	n.m.	0,26
3	S3	7,64	0,9	10	i.l.d.	i.l.d.	i.l.d.	18,27	1,77	29,46	32,78	3,93	1,13
4	S4	7,71	0,9	9	i.l.d.	0,01	0,01	17,24	4,07	113,62	25,04	36,36	1,10
5	S5	7,33	1,3	9	19,10	4,34	23,44	22,24	2,64	7,05	90,89	54,83	51,60
6	S6	7,66	1,0	8	i.l.d.	0,01	0,02	47,24	2,13	7,83	78,78	3,80	0,93
7	S7	7,87	1,0	7	i.l.d.	0,01	0,01	73,13	1,80	7,05	83,55	n.m.	0,73
8	S8	7,7	1,1	8	2,89	0,97	3,86	106,96	1,83	15,65	70,41	21,13	9,96
9	S9	8,01	1,0	7	i.l.d.	i.l.d.	i.l.d.	105,09	1,92	7,05	64,34	n.m.	0,87
10	S10	7,3	1,1	8	4,16	0,87	5,03	80,43	1,89	8,74	67,81	n.m.	4,83
11	S11	6,95	3,9	11	i.l.d.	i.l.d.	i.l.d.	50,90	1,70	660,32	421,28	n.m.	0,32
12	S12	7,66	0,9	7	i.l.d.	i.l.d.	i.l.d.	148,98	1,83	7,05	22,04	n.m.	0,51
13	S13	7,39	1,5	9	i.l.d.	i.l.d.	i.l.d.	39,99	1,79	55,06	95,97	n.m.	0,65
14	S14	7,76	0,9	8	0,00	0,01	0,01	330,40	1,76	7,05	32,24	23,22	2,14
15	S15	7,44	1,1	8	11,44	4,44	15,87	152,74	1,57	7,05	5,04	n.m.	9,06
16	S16	7,63	0,9	8	i.l.d.	i.l.d.	i.l.d.	85,86	0,71	11,17	61,01	3,86	0,72
17	S17	6,96	1,8	16	i.l.d.	i.l.d.	i.l.d.	56,73	0,82	12,91	134,33	n.m.	0,37
18	S18	6,97	2,2	16	i.l.d.	i.l.d.	i.l.d.	63,97	0,57	86,82	161,91	n.m.	0,68
19	S19	7,71	1,0	10	0,17	0,02	0,19	263,69	0,45	18,81	67,85	12,79	0,80
20	S20	7,69	1,0	12	3,06	0,55	3,62	143,78	1,16	7,05	62,39	11,60	31,91
21	S21	7,36	1,4	13	1,51	0,67	2,18	36,20	0,52	15,61	94,40	n.m.	15,46
22	S22	7,74	0,9	12	i.l.d.	0,01	0,01	64,59	0,45	17,21	45,85	n.m.	0,87
23	S23	7,41	1,2	12	0,83	1,46	2,30	63,29	0,45	31,90	70,03	n.m.	19,42
24	S24	7,42	1,2	14	3,49	0,49	3,98	257,58	0,77	26,13	67,32	158,44	396,74
25	S25	7,26	1,2	12	0,05	0,03	0,08	155,37	3,22	64,30	64,45	n.m.	0,41
26	S26	7,75	1,0	12	0,03	0,03	0,05	38,80	1,23	11,12	5,04	3,86	0,61
27	S27	7,92	1,0	12	i.l.d.	i.l.d.	i.l.d.	869,00	0,43	7,05	72,05	n.m.	0,59
28	S28	7,54	1,0	12	5,56	0,79	6,35	107,35	2,83	26,45	50,93	887,23	26,12
29	S29	7,33	1,6	12	1,13	0,21	1,33	144,20	1,82	6,05	86,49	n.m.	11,39
30	S30	7,7	1,0	12	i.l.d.	i.l.d.	i.l.d.	34,90	0,90	7,05	65,86	n.m.	0,83
31	S31	7,07	1,9	14	5,06	0,85	5,91	211,74	2,12	7,05	152,66	n.m.	50,07
32	S32	7	3,9	18	2,40	0,79	3,19	303,80	1,17	7,05	306,02	n.m.	1,11
33	S33	7,2	1,7	14	0,13	0,16	0,29	155,43	1,00	15,38	96,12	n.m.	8,64

Tableau 5.12 | Paramètres mesurés sur les eaux prélevées dans le secteur de Rania. i.l.d. = inférieur à la limite de détection. n.m. = non-mesuré.

	Réf échant	Ba	Co	Cu	Fe	Mn	Mo	Ni	Pb	Sb	Se	U	V	Zn
	Unité	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L
<b>Rania</b>														
1	S1	126,86	1,12	100,01	215,12	54,73	46,94	74,75	20,05	7,65	n.m.	22,02	i.l.d.	824,59
2	S2	59,58	0,16	0,88	1,50	28,88	9,13	4,13	0,08	0,14	n.m.	13,70	2,37	34,05
3	S3	94,01	0,16	0,70	3,23	15,46	15,59	2,61	0,05	0,06	0,77	25,23	20,87	14,66
4	S4	112,07	0,20	5,24	6,82	15,04	11,04	4,76	0,78	0,15	0,52	22,32	21,07	65,32
5	S5	321,28	7,70	714,56	901,96	390,87	202,96	500,25	145,51	14,06	n.m.	0,00	i.l.d.	7139,78
6	S6	89,54	0,21	0,54	2,21	11,80	9,17	2,25	n.m.	0,04	3,11	26,03	18,65	26,04
7	S7	132,72	0,16	1,12	1,66	15,66	7,32	2,52	n.m.	0,02	2,91	29,16	16,06	9,76
8	S8	213,19	1,74	116,61	175,53	79,00	38,86	84,45	24,49	2,87	n.m.	37,64	26,14	1137,54
9	S9	109,93	0,09	0,45	1,00	0,85	8,66	1,91	n.m.	0,02	1,41	26,41	18,98	3,00
10	S10	164,03	0,17	n.m.	56,55	39,74	i.l.d.	20,85	n.m.	n.m.	n.m.	28,00	i.l.d.	n.m.
11	S11	108,90	0,88	0,74	10,46	87,45	2,01	15,03	0,05	0,04	7,53	43,00	19,94	103,42
12	S12	112,19	0,17	0,54	2,15	18,33	8,31	2,70	0,04	0,04	1,48	25,24	12,27	122,69
13	S13	140,84	0,34	0,65	3,11	100,10	7,70	4,78	0,05	0,05	0,89	38,71	20,86	9,02
14	S14	143,50	0,39	17,65	21,79	20,97	9,71	22,08	3,63	0,36	n.m.	29,27	18,97	327,16
15	S15	156,63	1,88	n.m.	47,50	33,61	i.l.d.	104,72	n.m.	n.m.	n.m.	0,00	i.l.d.	n.m.
16	S16	119,87	0,12	0,67	1,95	4,34	7,81	2,61	0,08	0,09	1,34	26,88	15,25	27,88
17	S17	221,91	0,77	0,74	4,64	99,15	2,32	8,81	0,04	0,03	1,63	38,19	15,76	4,80
18	S18	196,90	1,19	1,45	7,54	191,94	4,47	8,13	0,06	0,05	2,31	51,54	16,05	15,42
19	S19	72,77	0,19	0,94	2,35	18,29	8,72	2,68	0,22	0,10	2,24	25,25	15,63	56,31
20	S20	225,81	1,23	180,61	94,01	110,51	i.l.d.	251,81	41,77	n.m.	n.m.	0,00	i.l.d.	1127,76
21	S21	124,72		n.m.	31,20	88,74	i.l.d.	30,39	n.m.	n.m.	n.m.	0,00	i.l.d.	n.m.
22	S22	62,72	0,10	n.m.	1,90	5,13	8,20	2,34	0,18	0,26	1,30	24,78	10,32	238,54
23	S23	135,13	0,76	n.m.	60,99	42,59	i.l.d.	54,25	9,46	n.m.	n.m.	44,32	i.l.d.	1039,15
24	S24	672,97	13,45	1720,48	851,70	766,49	i.l.d.	1174,05	308,63	35,50	n.m.	0,00	i.l.d.	10051,15
25	S25	58,03	0,31	0,18	3,84	3,76	1,33	6,37	0,11	0,06	1,39	14,94	16,35	73,12
26	S26	57,01	0,14	0,28	2,12	7,63	4,81	2,00	0,80	0,12	1,57	19,51	16,94	548,56
27	S27	71,68	0,12	0,23	2,33	7,57	7,96	1,55	n.m.	0,05	1,73	26,67	13,09	32,29
28	S28	184,08	1,15	84,02	75,61	48,60	i.l.d.	142,18	21,61	n.m.	n.m.	0,00	i.l.d.	1150,44
29	S29	175,45	0,72	n.m.	18,13	106,97	i.l.d.	29,74	n.m.	n.m.	n.m.	39,45	i.l.d.	215,58
30	S30	118,98	0,10	n.m.	3,31	5,72	6,86	1,71	n.m.	0,07	1,77	30,84	13,66	38,70
31	S31	175,89	n.m.	n.m.	109,28	104,56	i.l.d.	80,23	n.m.	n.m.	n.m.	0,00	i.l.d.	855,62
32	S32	90,52	0,63	n.m.	7,30	18,34	3,16	13,94	1,13	n.m.	5,34	115,40	31,68	1461,79
33	S33	203,67	0,58	n.m.	43,21	98,73	i.l.d.	38,56	4,12	n.m.	n.m.	55,75	i.l.d.	180,79

Tableau 5.13 | Suite des paramètres mesurés sur les eaux prélevées dans le secteur de Rania. i.l.d. = inférieur à la limite de détection. n.m. = non-mesuré.

CHAPITRE 5. MIF ET SUIVI DE POLLUTIONS EN CHROME - KANPUR, UTTAR PRADESH

Réf échant	pH	EC	Alc	Cr(VI)	Cr(III)	Total Cr	Cl-	F-	NO3-	SO42-	Al	As	
Unité		mS/cm	mmol/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	µg/L	µg/L	
<b>Chhiwali</b>													
34	F S1	7,39	1,229	14	i.l.d.	i.l.d.	i.l.d.	82,21	1,17	7,05	43,02	n.m.	0,36
35	F S2	7,13	1,533	16	3,01	0,80	3,81	89,21	1,55	8,92	44,20	n.m.	4,68
36	F S3	7,32	1,408	16	i.l.d.	i.l.d.	i.l.d.	74,11	2,40	2,89	27,28	4,81	0,77
37	F S4	7,55	1,412	16	i.l.d.	0,01	0,01	51,00	2,23	12,21	15,09	29,80	0,51
38	F S5	7,68	1,194	18	i.l.d.	i.l.d.	i.l.d.	20,44	1,33	5,25	5,04	4,91	1,41
39	F S6	7,18	1,264	16	i.l.d.	i.l.d.	i.l.d.	50,59	3,05	10,81	16,35	n.m.	0,37
40	F S7	7,44	2,305	20	i.l.d.	i.l.d.	i.l.d.	178,46	5,90	53,53	271,29	n.m.	0,31
41	F S8	7,72	2,122	22	i.l.d.	i.l.d.	i.l.d.	55,81	1,97	6,75	541,93	n.m.	0,22
42	F S9	7,52	1,052	12	i.l.d.	i.l.d.	i.l.d.	86,72	2,00	11,35	78,97	16,42	2,50
43	F S10	7,52	2,738	18	0,2	0,09	0,33	273,99	7,00	25,37	5,04	n.m.	0,97
44	F S11	7,38	4,032	20	i.l.d.	0,01	0,01	273,58	2,92	10,60	347,35	16,59	1,10
45	F S12	7,55	2,407	18	i.l.d.	i.l.d.	i.l.d.	141,24	2,94	105,25	135,32	8,42	2,62
46	F S13	7,52	5,07	22	0,5	0,17	0,62	185,78	3,83	25,16	252,95	n.m.	2,66
47	F S14	7,99	3,047	18	i.l.d.	i.l.d.	i.l.d.	150,10	2,76	15,04	480,61	4,42	0,29
48	F S15	8,21	2,976	18	i.l.d.	i.l.d.	i.l.d.	63,47	3,45	9,16	381,28	4,19	0,73
49	F S16	7,58	2,82	16	i.l.d.	i.l.d.	i.l.d.	238,38	2,98	6,26	270,79	8,61	0,42
50	F S26	7,19	2,268	14	i.l.d.	0,04	0,06	432,00	0,80	26,66	72,21	n.m.	0,55
51	F S27	7,5	2,742	10	22,8	5,52	28,31	251,82	0,62	i.d.l	255,13	n.m.	
52	F S28	6,99	0,01294	7	i.l.d.	i.l.d.	i.l.d.	998,21	0,64	2,78	252,77	n.m.	0,19
53	F S29	6,98	0,01043	11	i.l.d.	i.l.d.	i.l.d.	1267,75	3,23	2,03	162,29	n.m.	0,19
54	F S30	7,18	3,196	12	i.l.d.	0,01	0,01	380,69	2,00	13,28	355,07	36,40	0,35
55	F S31	7,23	1,41	15	i.l.d.	i.l.d.	i.l.d.	106,93	0,76	11,67	16,05	n.m.	0,23
56	F S32	7,24	1,579	16	i.l.d.	i.l.d.	i.l.d.	78,54	0,54	17,05	70,30	n.m.	0,18
57	F S33	7,27	1,254	14	i.l.d.	i.l.d.	i.l.d.	63,61	1,61	9,00	8,83	13,78	0,20

Tableau 5.14 | Paramètres mesurés sur les eaux prélevées dans le secteur de Chhiwali. i.l.d. = inférieur à la limite de détection. n.m. = non-mesuré.

Réf échant	Ba	Co	Cu	Fe	Mn	Mo	Ni	Pb	Sb	Se	U	V	Zn	
Unité	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	
<b>Chhiwali</b>														
34	F S1	190,54	0,28	0,36	13,11	20,87	16,15	4,09	0,04	0,06	1,45	47,46	5,84	47,87
35	F S2	302,57	0,77	n.m.	14,41	48,86	30,08	n.m.	n.m.	n.m.	111,99	0,00	190,52	
36	F S3	191,56	0,23	1,72	2,89	35,11	18,67	3,77	n.m.	0,04	1,52	48,89	8,22	74,73
37	F S4	164,66	0,35	1,15	4,22	38,22	24,13	3,95	0,22	0,11	1,25	54,28	7,41	121,50
38	F S5	127,17	0,14	0,59	2,82	7,40	21,12	4,82	0,05	0,06	1,62	43,16	6,50	120,39
39	F S6	180,20	0,32	n.m.	23,58	41,79	13,81	8,90	n.m.	0,03	3,91	40,55	7,34	161,47
40	F S7	49,23	0,23	0,34	12,73	28,80	13,17	3,42	n.m.	0,02	1,69	80,20	10,23	82,53
41	F S8	14,64	0,11	n.m.	3,49	25,26	16,39	1,34	n.m.	n.m.	3,17	37,76	3,08	5,43
42	F S9	104,90	0,20	0,60	3,23	10,18	7,38	3,89	0,12	0,07	n.m.	46,66	7,84	34,17
43	F S10	19,79	0,18	n.m.	2,95	1,78	20,50	3,88	n.m.	n.m.	n.m.	129,70	18,19	17,86
44	F S11	30,98	0,21	0,36	2,78	1,72	11,27	3,03	n.m.	n.m.	2,51	139,59	17,23	8,18
45	F S12	80,57	0,34	0,62	2,44	1,12	51,72	3,74	n.m.	0,06	2,42	101,39	16,88	5,31
46	F S13	26,47	0,57	n.m.	3,62	11,96	81,85	3,90	n.m.	n.m.	n.m.	283,34	27,22	20,43
47	F S14	7,25	0,37	2,75	2,80	113,75	14,16	3,01	n.m.	0,71	1,46	106,89	4,53	138,38
48	F S15	18,73	0,16	n.m.	2,28	3,40	26,06	2,43	n.m.	n.m.	7,76	62,71	16,98	18,35
49	F S16	58,59	0,21	0,19	9,00	19,93	57,23	2,29	n.m.	n.m.	2,62	61,83	11,86	32,03
50	F S26	364,69	0,52	n.m.	4,58	69,19	8,36	6,51	n.m.	n.m.	7,81	51,68	19,93	153,28
51	F S27	154,33	1,43	n.m.	90,31	108,73	i.l.d.	n.m.	n.m.	n.m.	174,83	i.l.d.	i.l.d.	1448,79
52	F S28	8,89	1,33	0,59	58,91	107,53	0,92	16,36	n.m.	0,04	14,81	5,91	13,78	1225,48
53	F S29	14,66	1,49	0,70	34,24	540,53	1,87	9,75	n.m.	0,03	10,26	7,97	10,53	1185,07
54	F S30	71,04	0,88	1,78	63,52	102,66	1,91	8,21	0,18	0,05	5,00	29,13	14,45	48,12
55	F S31	207,97	0,38	3,22	4,68	24,42	15,57	5,49	n.m.	0,03	3,00	52,54	9,51	27,17
56	F S32	134,08	0,86	1,01	99,86	153,10	12,54	17,11	n.m.	0,05	2,74	57,64	3,25	765,12
57	F S33	218,80	0,35	4,60	8,10	18,15	15,26	6,04	0,20	0,07	2,29	71,82	9,02	221,90

Tableau 5.15 | Suite des paramètres mesurés sur les eaux prélevées dans le secteur de Chhiwali. i.l.d. = inférieur à la limite de détection. n.m. = non-mesuré.

Réf échant	pH	EC	Alc	Cr(VI)	Cr(III)	Total Cr	Cl-	F-	NO3-	SO42-	Al	As	
Unité		mS/cm	mmol/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	µg/L	µg/L	
<b>Godhrauli</b>													
58	F S17	7,55	2,962	16	i.l.d.	i.l.d.	i.l.d.	162,45	5,05	43,63	699,10	15,94	0,69
59	F S18	7,33	1,83	15	2,41	0,89	3,30	156,07	4,04	16,85	130,43	396,49	n.m.
60	F S19	7,48	1,402	11	2,45	0,35	2,80	79,13	8,94	6,37	81,60	n.m.	n.m.
61	F S20	7,21	1,391	9	0,91	0,41	1,32	128,39	0,69	31,66	66,32	469,53	6,97
62	F S21	7,48	1,873	12	0,23	0,10	0,34	133,65	8,69	7,49	223,99	56,67	2,02
63	F S22	7,85	3,808	12	i.l.d.	0,01	0,02	353,03	2,56	5,64	900,07	4,28	1,58
64	F S23	7,04	6,578	17	i.l.d.	i.l.d.	i.l.d.	468,69	1,31	29,35	5,04	10,64	0,24
65	F S24	7,39	1,471	11	2,06	0,38	2,44	113,07	1,91	57,49	65,41	5,43	n.m.
66	F S25	7,16	1,958	13	1,41	0,54	1,95	215,91	0,69	4,07	187,58	880,29	19,61

Tableau 5.16 | Paramètres mesurés sur les eaux prélevées dans le secteur de Godhrauli. i.l.d. = inférieur à la limite de détection. n.m. = non-mesuré.

Réf échant	Ba	Co	Cu	Fe	Mn	Mo	Ni	Pb	Sb	Se	U	V	Zn	
Unité	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	
<b>Godhrauli</b>														
58	F S17	26,77	0,15	0,25	2,20	4,65	46,08	2,00	0,05	n.m.	5,14	44,69	12,40	8,01
59	F S18	226,71	0,32	n.m.	19,54	13,20	51,47	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	107,11	0,00	241,03
60	F S19	146,46	0,27	n.m.	53,68	0,00	122,73	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	54,65	0,00	198,27
61	F S20	440,99	0,41	n.m.	24,31	34,26	i.l.d.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	52,84	0,00	552,50
62	F S21	195,87	0,42	7,28	5,40	38,83	96,18	5,61	n.m.	n.m.	3,55	85,14	21,29	42,32
63	F S22	29,65	0,17	0,18	2,25	3,90	57,18	2,30	n.m.	0,02	3,33	28,54	20,01	21,17
64	F S23	6,35	0,53	0,52	69,42	76,44	3,93	6,77	1,26	0,03	7,79	37,35	9,66	530,40
65	F S24	305,03	0,47	n.m.	20,52	0,00	59,63	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	69,03	0,00	861,76
66	F S25	187,73	1,02	16,25	43,42	36,16	34,75	26,97	3,98	n.m.	33,54	107,44	0,00	722,97

Tableau 5.17 | Suite des paramètres mesurés sur les eaux prélevées dans le secteur de Godhrauli. i.l.d. = inférieur à la limite de détection. n.m. = non-mesuré.

Échantillon	$\mu^{52}\text{Cr}$ (ppm)	err	$\mu^{53}\text{Cr}$ (ppm)	err
<b>Rania</b>				
Rania 1 surface	1,2	3,8	1,3	4,3
Rania 1 30 cm sous surface	4,2	2,5	2,1	3,4
Rania 2 surface	-1,9	2,5	-6,4	3,6
Rania 2 25 cm sous la surface	0,7	3,3	-6,0	4,9
<b>Chhiwali</b>				
Chhiwali surface	6,7	2,1	-1,5	3,0
Chhiwali 10 cm sous surface	-2,7	4,2	-9,6	6,0
Chhiwali surface en contact avec MO	5,2	2,8	-2,1	4,0

Tableau 5.18 | Compositions isotopiques indépendantes de la masse des échantillons de charrées de chrome prélevés dans le secteur de Rania et Chhiwali. Rapport isotopique de normalisation :  $^{50}\text{Cr}/^{54}\text{Cr}$ . L'erreur attribuée à chaque échantillon correspond à l'erreur interne (2SE).

Référence échantillon	Description	$\mu^{52}\text{Cr}$ (ppm)	err	$\mu^{53}\text{Cr}$ (ppm)	err
BCS	Sels de chrome basiques	3,7	3,2	-3,6	5,0
T1	Liqueur sortant du tambour de tannage	-1,5	2,2	-1,5	2,9
T7	Sortie de station d'épuration de tannerie	1,1	3,2	-5,2	4,6

Tableau 5.19 | Compositions isotopiques indépendantes de la masse des échantillons prélevés au sein de la tannerie Prachi Leather Tannery. Rapport isotopique de normalisation :  $^{50}\text{Cr}/^{54}\text{Cr}$ . L'erreur attribuée à chaque échantillon correspond à l'erreur interne (2SE).



Référence échantillon	Description	$\mu^{52}\text{Cr}$ (ppm)	err	$\mu^{53}\text{Cr}$ (ppm)	err
G2	Effluent de tannerie	-0,5	4,1	-3,0	5,6
G5	Sortie de station	6,1	4,6	0,7	6,4

Tableau 5.20 | Compositions isotopiques indépendantes de la masse des échantillons prélevés au sein de la station d'épuration communale de Jajmau. Rapport isotopique de normalisation :  $^{50}\text{Cr}/^{54}\text{Cr}$ . L'erreur attribuée à chaque échantillon correspond à l'erreur interne (2SE).

Échantillon	$\mu^{52}\text{Cr}$ (ppm)	err	$\mu^{53}\text{Cr}$ (ppm)	err
<b>Rania</b>				
S1	83,6	2,2	60,4	3,2
S5	50,9	1,9	35,6	2,7
S8	62,7	3,0	41,6	4,2
S10	87,0	3,2	59,1	5,1
S15	33,1	2,0	22,5	3,0
S20	105,7	3,9	73,9	5,5
S23	84,0	5,8	48,9	7,6
S24	108,3	3,6	78,1	4,9
S29	95,6	2,6	66,9	3,5
S31	68,9	4,5	48,2	6,5
<b>Chhiwali</b>				
F S2	107,3	5,3	69,9	7,3
F S13	123,1	2,0	81,6	2,8
F S27	18,5	2,4	16,2	3,3
<b>Godhrauli</b>				
F S18	57,4	2,5	34,7	3,6
F S19	31,6	3,3	19,1	4,6
F S21	40,7	4,0	23,8	5,9
F S24	57,2	3,6	32,5	5,0
F S25	44,2	3,5	25,9	5,0

Tableau 5.21 | Compositions isotopiques indépendantes de la masse des eaux de nappes souterraines prélevées dans les secteurs de Rania, Chhiwali et Godhrauli. Rapport isotopique de normalisation :  $^{50}\text{Cr}/^{54}\text{Cr}$ . L'erreur attribuée à chaque échantillon correspond à l'erreur interne (2SE).

## **Chapitre 6**

# **Étude des MIF au sein des minerais uranifères et durant les procédés de purification de l'uranium**

## I. Introduction

Le traçage des matériaux du cycle du combustible nucléaire liés à des trafic illicites est un enjeu-clé de la lutte contre le terrorisme nucléaire et pour la vérification de l'application du traité de non-prolifération nucléaire établi en 1970 [IAE (1970)]. À ces fins, de nombreuses méthodes ont déjà été mises en place afin d'identifier l'origine d'un minerai ainsi que les processus de purification du concentré minier et du produit final. Celles-ci sont variées et se basent sur les caractéristiques du minerai telles que sa morphologie et sa granulométrie [Tandon et al. (2008)], son profil de terres rares [Mercadier et al. (2011)][Depiné et al. (2013)][Frimmel et al. (2014)][Varga et al. (2017)] mais également sa composition isotopique pour de nombreux éléments : l'oxygène [Fayek et al. (2011)], le plomb [Keegan et al. (2008)], le soufre [Sun-Ho et al. (2013)], le néodyme [Krajko (2016)], le molybdène [Migeon et al. (2020)] et bien entendu l'uranium [Uvarova et al. (2014)][Brennecka et al. (2010)]. Si on prend l'exemple des terres rares, il a été montré que les profils de terres rares permettent par exemple d'identifier les grandes classes de gisements [Mercadier et al. (2011)] mais que les processus de purification et d'enrichissement en uranium pouvaient les modifier de façon significative [Varga et al. (2017)], rendant difficile un traçage de l'origine du gisement dans les concentrés d'uranium.

Cependant, étant donné la grande diversité des minerai d'uranium [Agence internationale de l'énergie atomique (2009)][Brennecka et al. (2010)] ainsi que des processus de purification [Kim (2018)][Yel (1980)], certains traceurs sont plus adaptés que d'autres selon les circonstances, et l'utilisation simultanée de plusieurs traceurs est très souvent nécessaire à une caractérisation univoque [Uvarova et al. (2014)][Varga et al. (2017)][Migeon et al. (2020)]. De plus, la nécessité du développement de nouveaux traceurs a été fortement suggérée [Kristo et al. (2016)].

C'est donc dans ce contexte que nous nous proposons de tester la validité de l'étude des anomalies indépendantes de la masse du chrome comme traceur potentiel de l'origine des minerai ainsi que de leurs processus de purification.

De telles anomalies ont déjà été étudiées dans ce même but sur les isotopes de l'uranium [Bopp et al. (2009)][Brennecka et al. (2010)][Uvarova et al. (2014)]. Il a été établi qu'entre un dépôt sédimentaire de type grès, effectué à basse température, et un dépôt de type magmatique ( $T \approx 800 \text{ }^\circ\text{C}$ ), un fractionnement pouvant aller de 0.4 à 1 pour mille était quantifiable pour le rapport  $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$  [Brennecka et al. (2010)][Bopp et al. (2009)]. Ce fractionnement a été attribué en partie à un effet indépendant de la masse : l'effet de décalage en champ [Bigeleisen (1996)]. En effet, les isotopes de l'uranium étant de masse élevée, le phénomène de odd-even staggering (décrit au chapitre 2, partie II. B.) y est prépondérant. L'isotope  $^{235}\text{U}$ , impair, possède un rayon de charge plus petit comparé à l'isotope pair  $^{238}\text{U}$ . Ce phénomène va entraîner une incorporation préférentielle du  $^{238}\text{U}$  au cours de la

réduction de l'uranium (de +VI à +IV) conduisant à sa précipitation. Le fractionnement indépendant de la masse étant dépendant de la température en  $1/T$  [Bigeleisen (1996)], une différence d'amplitude d'un tel fractionnement entre un dépôt à basse et à haute température est donc cohérente. Cependant, l'analyse par Uvarova et al. (2014) de la composition isotopique des types de dépôts variés recouvrant toutes les températures révèle parfois des compositions isotopiques en uranium identiques entre dépôts de températures différentes (Figure 6.1). De plus, si l'effet de décalage en champ nucléaire était le mécanisme de fractionnement prépondérant, une différence de composition isotopique notable serait mesurable entre les minéraux comportant l'uranium sous sa forme +VI et ceux comportant l'uranium sous sa forme +IV. Or, les mesures de Uvarova et al. (2014) sur des minéraux primaires (contenant de l'uranium sous sa forme +IV) et secondaires (contenant de l'uranium sous sa forme +VI ou mixte +IV/+VI) révèlent que ce n'est pas toujours le cas. Il existe donc d'autres mécanismes responsables du fractionnement de l'uranium au sein des dépôts, relevant du fractionnement dépendant de la masse. Or, comme l'uranium ne possède que deux isotopes stables, il n'est pas possible (à l'inverse du chrome) de corriger les fractionnements dépendants de la masse pour n'étudier que les indépendants de la masse.

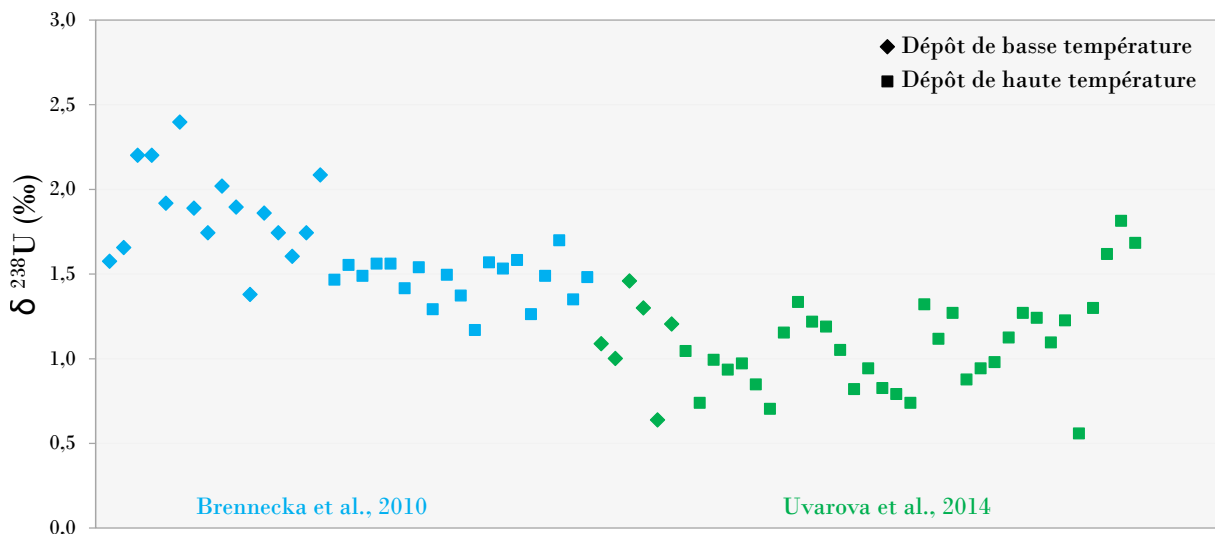


Figure 6.1 | Valeurs de  $\delta^{238}U$  (VS CRM-129 A) selon le type de dépôt, publiées par Brennecka et al. (2010) et Uvarova et al. (2014). On observe que les valeurs mesurées par Uvarova et al. (2014) ne présentent pas de différence significative entre dépôts de haute et de basse température, ne permettant pas de discriminer le type de dépôt selon ce paramètre.

L'étude des fractionnements indépendants de la masse du chrome au sein des minerais et des étapes de purification de l'uranium pourrait ainsi nous permettre de s'affranchir du problème de recouvrement des effets dépendants et indépendants de la masse observables sur le système isotopique de l'uranium et de proposer un nouveau traceur.

## II. Description des échantillons

Afin d'étudier la faisabilité de l'utilisation des fractionnements indépendants de la masse du chrome pour le traçage des minerais d'uranium et des processus de purification, plusieurs types d'échantillons ont été analysés : minerais de nature et de température de dépôt différents, échantillons prélevés à différentes étapes du processus de purification ainsi que concentrés d'uranium (ou UOC pour *Uranium Ore Concentrates*).

### A. Minerais uranifères

Les gisements d'uranium sont répartis sur l'ensemble de la Terre, et ont pu être déposés dans une large gamme de température et de pression, allant de 50°C à 800°C et de 1 bar à 7.10<sup>3</sup> bar [Naumov et al. (2015)]. Il existe plusieurs guides permettant la classification des différents gisements d'uranium [Dahlkamp (1993)][Agence internationale de l'énergie atomique (2009)][Cuney (2009)], que nous résumerons brièvement ci-dessous afin de situer les échantillons analysés au cours de notre étude. Les différents types de gisements et conditions de dépôts associées sont également résumés dans la Figure 6.2.

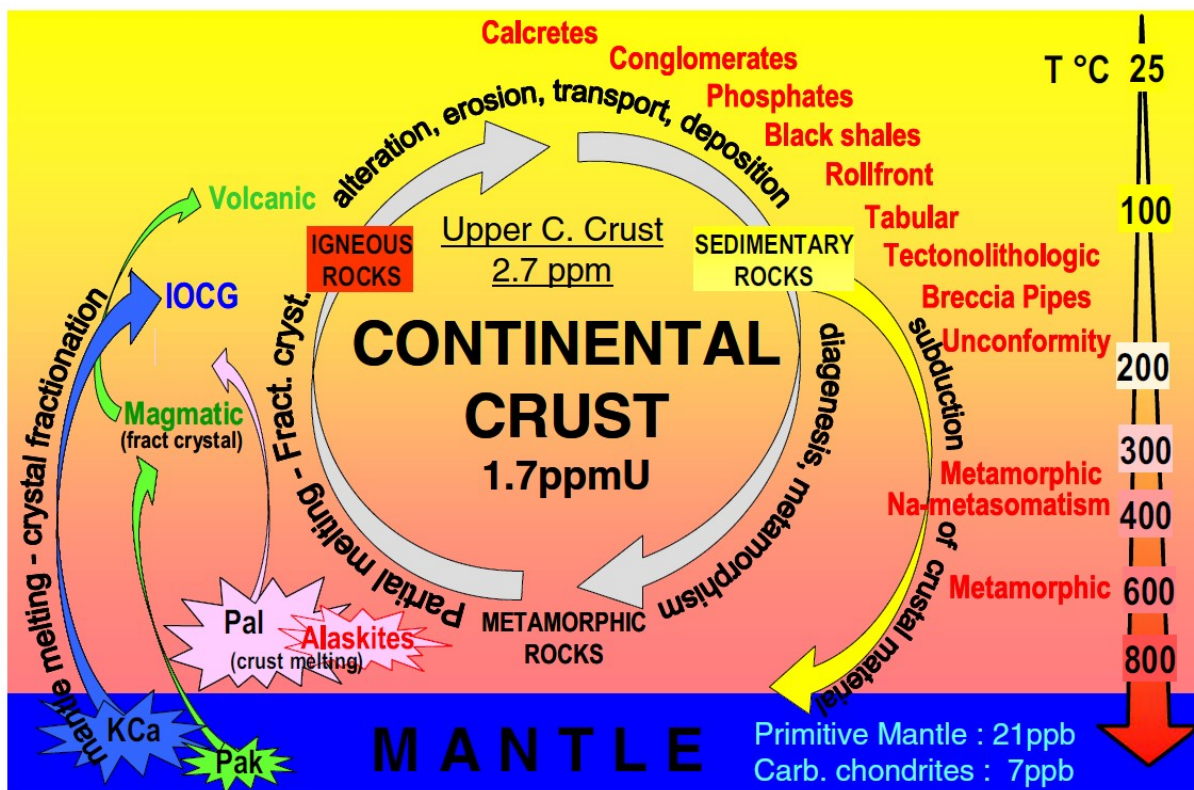


Figure 6.2 | Situation des principaux gisements d'uranium au sein du cycle géologique. Les différents types de magmas riches en uranium y sont indiqués : Pak = magmas peralcalins, HKCa = magmas calco-alcalins riches en K, Pal = magma peralumineux. IOCG = Iron Oxide-Copper-Gold. Figure issue de Cuney (2009).

### Gisements associés à des roches magmatiques

Ces gisements intrusifs de haute température ont pu se former par l'enrichissement de l'uranium grâce à des processus de fusion partielle et de cristallisation fractionnée des magmas. L'uranium étant lithophile et incompatible, il se concentre ainsi jusqu'à la saturation d'uraninite, de thorianite et d'uranothorite au sein de granites [Fayek et al. (2011)]. Ceux-ci ont une concentration en uranium allant de 20 à 500 µg/g [Agence internationale de l'énergie atomique (2009)] et constituent la source de l'uranium présent à la surface de la Terre, ensuite remobilisé par d'autres processus décrits ci-après.

### Gisements associés à des processus de surface

L'altération chimique des granites conduit à la dissolution des minéraux et à la mise en solution de l'uranium sous sa forme oxydée  $UO_2^+$ . L'interaction des eaux météoritiques contenant l'uranium avec un environnement réducteur précipite l'uranium sous forme d' $UO_2$ .

Pendant la période archéenne, alors que l'atmosphère était plus pauvre en  $O_2$  [Grandstaff (1980)], les premiers gisements liés à des processus de surface sont les dépôts de paléoplacers formés entre 3.1 et 2.4 Ga, qui correspondent à une accumulation d'uranium détritique dans des environnements de fleuves et de deltas [Agence internationale de l'énergie atomique (2009)]. Dans ce cas, l'uraninite détritique est transportée par des rivières, mais les conditions réductrices de l'atmosphère permettent un transport sans dissolution oxydative comme cela se produirait dans une atmosphère riche en oxygène (comme c'est le cas actuellement).

Les gisements de calcrète sont quant à eux issus de la concentration de l'uranium au sein de carbonates de calcium et de magnésium par évapotranspiration ( $< 50^\circ C$ ).

Enfin, l'uranium issu de l'altération chimique peut également être mobilisé par adsorption sur de la matière organique ou par interaction avec des gaz réducteurs ( $H_2S$ ,  $CH_4$ ) issus de métabolismes anaérobies [Cuney (2009)].

L'érosion mécanique des granites riches en uranium a conduit à la formation de gisements bréchiques et conglomératiques. Dans le cas des brèches à hématites l'uranium précipite principalement sous forme d'uraninite, associé à de l'or (*iron oxide-copper-gold*), de l'argent et des terres rares. Les dépôts de poudingue de quartz s'effectuent dans un contexte de sédimentation fluviale avant 2.4 - 2.3 Ga. La matrice du poudingue contient de la pyrite ainsi que de l'or. L'uranium s'y trouve majoritairement sous forme de d'uraninite détritique ainsi que d'uranothorite et de brannerite hydrothermale [Cuney (2009)][Fayek et al. (2011)].

### Gisements associés à des processus syn-sédimentaires

Ces gisements sont formés au sein des plateformes épicontinentales.

Les phosphorites sont formées dans des contextes de zones d'upwellings, eaux riches en nutriments du plateau continental. L' $U^{4+}$  se substitue au  $Ca^{2+}$  sein des apatites et peut également précipiter hors des apatites par formation d'un environnement réducteur lié à de la matière organique formée par l'activité biologique [Abed (2012)].

Les schistes noirs se forment quant à eux dans des environnements marins peu-profonds par adsorption de l'uranium sur de la matière organique et des minéraux argileux [Cuney (2009)].

### Gisements associés à des circulations hydrothermales

La remobilisation de l'uranium par des fluides hydrothermaux oxydants de types météoriques, diagénétiques et/ou métamorphiques conduit à la formation d'une grande diversité de gisements d'uranium. L'uranium peut être issu de l'altération de gisements sédimentaires ou magmatiques.

Les dépôts diagénétiques hydrothermaux typiques sont les dépôts de discordance. Ceux-ci sont associés à une discordance majeure entre le socle Archéen-Paléoproterozoïque et les grès Paléomésoproterozoïques le recouvrant au sein des marges et des bassins inter-cratoniques [Fayek et al. (2011)]. Le minéral d'uranium dominant est l'uraninite ( $UO_2$ ), précipité à des températures allant de 150°C à 250°C. Cette catégorie est subdivisée en deux sous-catégories selon le type d'encaissant pour les minerais d'uranium. Ceux-ci peuvent soit être localisés au sein du socle soit au sein des grès [Agence internationale de l'énergie atomique (2009)]. Une fois de plus, la précipitation d'uraninite est liée à la présence d'un milieu réducteur rendant l'uranium insoluble.

La production de sables par érosion des massifs granitiques et leur dépôt dans des contextes de sédimentation fluvio-continentale ou marine constitue le processus prédominant de formation de gisements associés aux grès. L'uranium est transporté par des fluides météoriques ou diagénétiques qui s'infiltrent dans les roches poreuses. En présence d'agents réducteurs (sédiments carbonatés, pyrite, matière organique, minéraux ferromagnésiens ou activité microbienne) l'uranium précipite alors à basse température ( $< 80^\circ C$ ) sous forme de coffinite ( $USiO_4$ ) [Szenknect et al. (2020)] et de carnotite (hydrate d'uranium et de potassium) [Fayek et al. (2011)], ou d'uraninite [Pagel et al. (2005)]. Ces dépôts peuvent être de quatre types : roll-front, tabulaires, basaux et tectoniques.

Enfin, au sein des zones où les plutons granitiques se mettent en place, les changements de pression, de température ainsi que l'apport de fluides conduit à la néoformation de minéraux. Les fluides hydrothermaux lessivent l'uranium à partir des granites, et conduisent à la précipitation de l'élément sous forme d'uraninite au sein de veines, fractures ou en contact avec de la matière organique. Ces gisements se forment à des températures allant de 200 à 850°C [Cuney and Kyser (2008)].

### Caractéristiques des minerais analysés

Les caractéristiques des minerais analysés pour cette étude sont résumées dans le tableau 6.1.

Echantillon	Type de gisement	Provenance	U (%)
Mc Clean Lake 1	Discordance	Cigar Lake, Canada	16
SOM 1	Grès	SOMAIR, Niger	0.3
Mongolie	Grès (Roll-front)	CEGEOBI Mongolie	0.237
Jordanie	Phosphorite	Jordanie	0.0009
RCA	Phosphorite	Bakouma, République Centrafricaine	0.047
ORE	Poudingue de Quartz	Afrique du Sud	0.3

Tableau 6.1 | Caractéristiques des minerais analysés.

L'échantillon provenant de l'usine de traitement Mc Clean Lake est issu du gisement de Cigar Lake situé dans le bassin d'Athabasca au nord du Saskatchewan (Canada). Ce gisement de discordance est déposé au sein d'un bassin sédimentaire continental, bordé par un dôme granitique et comblé par des grès quartziques et des conglomérats fluviaux terrigènes [Bruneton (1993)]. Le gisement s'est formé au niveau de la discordance entre les sédiments détritiques d'origine fluviale et le socle de nature gneissique. La réduction de l'uranium entraînant sa précipitation serait liée à la présence de  $Fe^{2+}$  présent dans les minéraux de type chlorite ou alors à la présence de gneiss graphitiques [Yeo and Potter (2010)].

Les gisements de grès (SOM 1 et Mongolie) ont été formés par réduction des fluides transportant l'uranium au contact d'agents réducteurs. Les phases minérales principales sont l'uraninite et la coffinite. Les deux minerais sont issus d'un gisement de type roll-front. Cette sous-catégorie des gisements de grès se forme au sein d'un encaissant poreux et perméable. La percolation d'eaux météoriques oxydantes chargées en uranium et son interaction avec un front réducteur (composés réducteurs tels que des matières carbonatées, des sulfures, etc... ou roches volcaniques basiques interstratifiées) conduit ainsi au dépôt de l'uranium. La provenance exacte de la mine de Mongolie n'est pas connue mais vient sans doute de l'une des deux exploitations minières de la société CEGEOBI qui sont toutes deux de type roll-front (Dulaan Uul Zooch Owoo) [Cardon and Le Goux (2014)][Altankhuyag et al. (2019)][Rallakis et al. (2019)].

Le minerai provenant du Niger est issu du bassin sédimentaire de Tim Mersoï, à 50 km des contreforts des montagnes de l'Aïr [Pagel (2009)]. Les fluides oxydants transportent entre autre de l'uranium et du molybdène issus de l'altération des massifs granitiques et volcaniques situés aux alentours, effectuée à des températures entre 85 et 175°C. La réduction de ces fluides et la précipitation de l'uranium est ensuite contrôlée par la distribution de la matière organique au sein de l'encaissant. Le chrome associé à ce dépôt est sans doute issu des chromites contenues dans les roches mafiques du massif [Pagel (2009)].

Au sein des gisements de phosphorites, dont sont issus les échantillons de RCA et de Jordanie,



l'uranium se trouve principalement sous forme d'apatite et de fluoroapatite formées à basse température ( $< 50^{\circ}\text{C}$ ). Le minerai de RCA provient du gisement de Bakouma situé dans un environnement continental formé d'un mélange de grès, de quartzites, d'argiles et de carbonates [Gony (1971)] accumulé dans une dépression karstique [Fuchs (1989)]. Le minerai de Jordanie vient quant à lui d'un environnement de dépôt marin formé au Crétacé à l'est de la Méditerranée et au Nord de l'Afrique. Ce dépôt est constitué de phosphorite mais également de chailles en alternance avec celles-ci, de calcaire et de coquilles d'huitres [Abed (2012)].

Le minerai ORE issu d'un gisement de type poudingue de quartz est originaire du bassin de Witwatersrand, en Afrique du Sud formé au Mésoarchéen (3.2 à 2.8 Ga) [Nwaila et al. (2020)] sous atmosphère réductrice [Canfield (2005)][Frimmel (2018)]. Ce bassin repose au centre du craton de Kaapval, composé de granites et de ceintures de roches vertes (roches métamorphiques issues du mélange de roches mafiques et ultramafiques avec des roches sédimentaires). Le bassin de Witwatersrand est à la fois reconnu comme l'une des plus grandes régions aurifères et comme l'un des gisements d'uranium les plus importants [Frimmel (2018)]. L'uranium s'y trouve principalement sous forme d'uraninite. Le chrome présent dans le minerai est issu des chromites détritiques initialement contenues au sein des roches mafiques et ultramafiques. Le minerai d'uranium y est un résidu de l'extraction de l'or par lessivage inverse : le minerai broyé est tout d'abord lessivé par une solution oxydante contenant de l'acide sulfurique afin d'en récupérer l'uranium sous forme de sulfate d'uranyle, puis l'or est lessivé par une solution de cyanure afin de passer en solution sous forme de complexes  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  [Colborn et al. (1980)].

## B. Production des concentrés miniers d'uranium

Avant d'être enrichi en isotope  $^{235}\text{U}$  pour alimenter les centrales nucléaires, l'uranium doit tout d'abord être purifié à partir du minerai et concentré pour constituer un concentré minier d'uranium de formule  $\text{U}_3\text{O}_8$ . Ce procédé a lieu au sein des usines de traitement des minerais, localisées généralement à proximité des gisements exploités. Selon le type de gisement exploité, les étapes de purification de l'uranium peuvent varier. Le procédé général sera d'abord présenté (résumé en Figure 6.3), puis les spécificités des procédés associés aux échantillons analysés dans cette étude seront explicitées.

### Traitement du minerai d'uranium

La première étape de ce processus consiste à extraire et concentrer l'uranium à partir du minerai. Selon le type de gisement et sa concentration en uranium, cette étape est réalisée de diverses manières : pour les gisements dont la concentration en uranium est supérieur à 0.08 %, le traitement est réalisé en usine (exemple : minerai ORE d'Afrique du Sud) ; pour les gisements dont la teneur

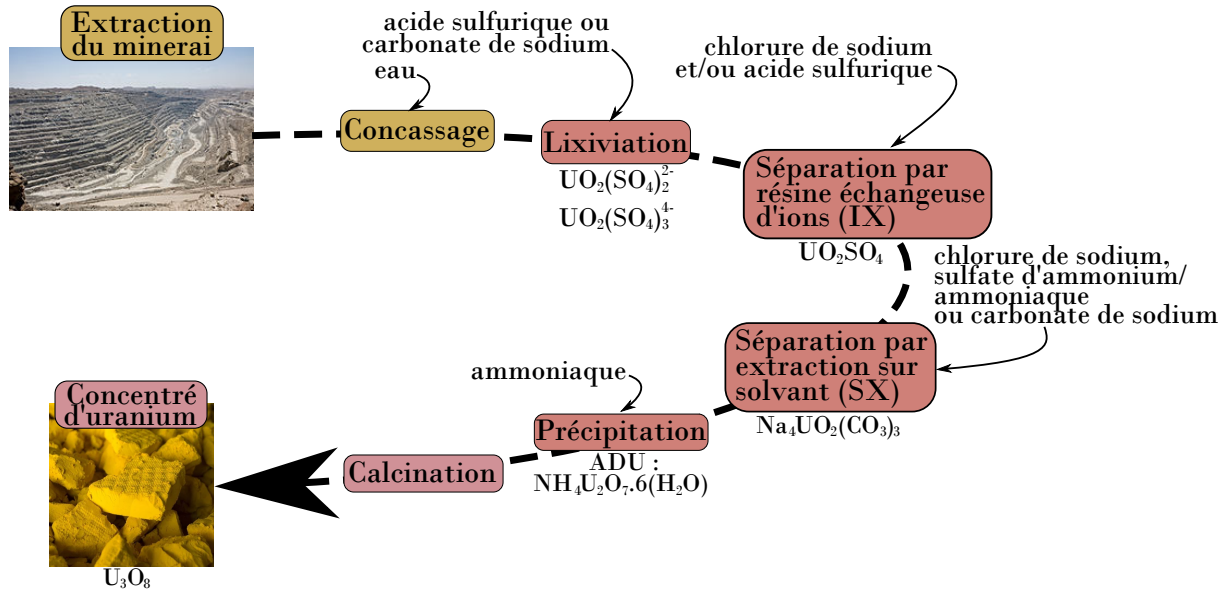


Figure 6.3 | Principales étapes de purification de l'uranium.

en uranium est faible ou pour les gisements profonds, le traitement est réalisé par lixiviation in-situ (ex : minerai de Mongolie) [Seidel (1981)] qui consiste à injecter une solution acide dans le gisement et à récupérer ensuite la solution de lixiviation contenant l'uranium.

Pour les gisements dont la lixiviation est réalisée en usine, une étape préalable de concassage est réalisée, afin d'atteindre une taille de grains allant de 150  $\mu m$  à 600  $\mu m$  et ainsi de faciliter la mise en solution de l'uranium. La lixiviation permet ensuite de dissoudre préférentiellement l'uranium en limitant la dissolution de sa gangue. Selon la nature du minerai, la lixiviation est réalisée à l'aide d'acide sulfurique (technique la plus utilisée) ou de carbonate de sodium (en cas de gisement riches en carbonates) [Michel (1997)][Kim (2018)].

### Purification de l'uranium

La solution issue de l'étape de lixiviation contient de l'uranium dissout mais également de nombreux autres métaux. Afin de s'en affranchir, l'uranium est purifié via l'extraction sur des résines échangeuses d'ions (IX) et l'extraction par solvant (SX).

Au cours de l'extraction par résines échangeuses d'ion, l'uranium est fixé sur la résine anionique en milieu acide ( $pH = 1.8$ ) puis élué par une solution de chlorure de sodium (1 M) et d'acide sulfurique (0.05 - 0.075 M) ou par de l'acide sulfurique seul (1.5 M) [Michel (1997)][Seidel (1981)]. Les solutions de lixiviation acide ayant d'ores et déjà une concentration en uranium supérieure à 0.5 g/L ne nécessitent pas d'extraction sur résines et peuvent être directement purifiées par extraction par solvant [Michel (1997)].

L'étape suivante de purification est réalisée par une extraction sur un solvant organique suivie

par une dés-extraction sur une solution propre. L'uranium se fixe sur le solvant, composé d'amines tertiaires de formule générique  $(R_3NH^+)A^-$ , puis est dés-extrait par réaction avec du chlorure de sodium, un mélange de sulfate d'ammonium et d'ammoniaque, ou du carbonate de sodium [Kim (2018)].

### Précipitation du concentré minier d'uranium

L'uranium est ensuite précipité sous forme de concentré minier (UOC ou *yellowcake* du fait de la couleur jaune du solide ainsi formé) le plus souvent au contact d'ammoniaque [Kim (2018)], mais aussi au contact d'autres solutions basiques telles que la soude ou la magnésie [Michel (1997)], ou encore d'eau oxygénée. L'uranium précipite alors sous forme d'hydroxydes et d'uranates qui sont ensuite filtrés, séchés (à 150 - 250°C) puis éventuellement calcinés (à 500°C) pour former de l'octaoxyde de triuranium ( $U_3O_8$ ) [Varga et al. (2017)]. Le solide est enfin broyé puis conditionné afin de faciliter son transport vers les usines d'enrichissement d'uranium.

### Caractéristiques des échantillons analysés

Les caractéristiques des échantillons issus des étapes de purification analysées dans notre étude sont décrites dans le Tableau 6.2.

Echantillon	Etape de concentration	Nature	Usine de concentration	Origine du gisement	Nature du gisement	U (%)
Mc Clean Lake 2	Solution issue du lessivage à l'acide sulfurique	$UO_2(SO_4)_2^{2-}$ , $UO_2(SO_4)_3^{4-}$ ,	Mc Clean Lake	Cigar Lake, Canada	Dépôt de discordance	9.5
Eluate	Sortie de l'élution sur résine échangeuse d'ions	$UO_2SO_4$	NUFCOR	Afrique du Sud	Poudingue de quartz	0.3
Raffinate	Résidu de l'extraction sur solvant	n.r.	NUFCOR	Afrique du Sud	Poudingue de quartz	0.02
ADU	Poudre de diuranate d'ammonium	$(NH_4)_2U_2O_7$	NUFCOR	Afrique du Sud	Poudingue de Quartz	63.5
NUF580	Concentré minier d'uranium	$U_3O_8$	NUFCOR	Afrique du Sud	Poudingue de Quartz	69.4
Morille	Concentré minier d'uranium	$U_3O_8$	n.r.	n.r.	n.r.	84.3

Tableau 6.2 | Nature, origine et caractéristiques des concentrés d'uranium et étapes de concentration analysés. n.r. = non-renseigné.

L'échantillon Mc Clean Lake 2 permet d'étudier l'influence potentielle du lessivage à l'acide sulfurique. L'analyse de Varga et al. (2017) réalisée au sein de l'usine NUFCOR (différente de celle dont est issu Mc Clean Lake 2) a montré qu'environ 10% du chrome présent dans le minerai était lessivé avec l'uranium par l'acide sulfurique. L'étude conjointe du minerai de discordance Mc Clean Lake 1 et de la solution issue du lessivage Mc Clean Lake 2 peut ainsi amener des informations sur le taux de lessivage du chrome au sein de l'usine Mc Clean Lake et sur une éventuelle influence

sur la composition isotopique indépendante de la masse du Cr induite par cette étape du processus de purification.

L'étude conjointe de l'échantillon ORE (Tableau 6.1) ainsi que des étapes intermédiaires *Eluate* et *ADU*, du résidu *Raffinate* et du concentré minier NUF580 (Tableau 6.2) permet de repérer d'éventuels fractionnements indépendants de la masse sur le chrome induits par les processus d'extraction par résine et solvants ainsi que de calcination (Figure 6.4). En effet, les étapes d'extraction conduisent à l'élimination de la majorité du chrome, divisant sa concentration par 63 lors de l'extraction par résine anionique puis par 1200 lors de l'extraction par solvant [Varga et al. (2017)].

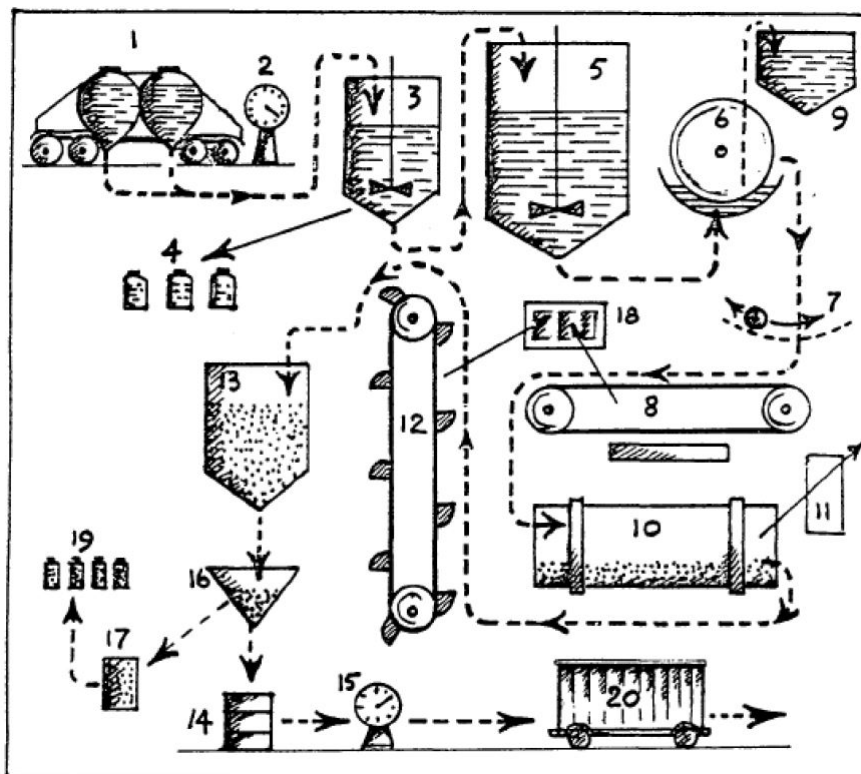


Figure 6.4 | Illustration du procédé de traitement dans l'usine NUF580. (1) camion-citerne, (2) pesée des véhicules, (3) tank d'échantillonnage d'ADU, (4) échantillons d'ADU, (5) tank de stockage d'ADU, (6) filtre à ADU, (7) extrudeur à ADU, (8) séchoir d'ADU, (9) tank de décantation du filtrat, (10) four de calcination, (11) épurateur humide, (12) élévateur à godets, (13) trémie de stockage à sec, (14) tambour en acier, (15) balance à plateforme, (16) échantillonneur, (17) échantillon primaire, (18) filtres à poussière, (19) échantillon secondaire, (20) container de transport. D'après Kim (2018).

### C. Raffinage, conversion des concentrés miniers d'uranium et fabrication du combustible nucléaire

Le raffinage consiste en une purification supplémentaire du concentré minier d'uranium avant sa conversion en  $UF_6$ , si le concentré contient encore une quantité importante d'impuretés. Le raffinage peut être effectué de deux manières : la première consiste à dissoudre le concentré minier avec de

l'acide nitrique puis à effectuer une nouvelle extraction par solvants ; la seconde consiste à distiller l' $\text{UF}_6$  impur [Edwards and Oliver (2000)].

La conversion du concentré minier s'effectue tout d'abord par précipitation et calcination de la solution sous la forme  $\text{UO}_3$  puis à sa réduction en  $\text{UO}_2$ . Une réaction d'hydrofluorination, effectuée par mise en contact de l' $\text{UO}_2$  avec de l' $\text{HF}$  gazeux à haute température (entre 350 et 600°C) convertit ensuite  $\text{UO}_2$  en  $\text{UF}_4$ . La réaction de l' $\text{UF}_4$  avec du  $\text{F}_2$  gazeux conduit à la production d' $\text{UF}_6$  gazeux, qui peut ensuite être piégé pour stockage à basse température (-10 à -15°C) [Edwards and Oliver (2000)].

Enfin, l'enrichissement en  $^{235}\text{U}$ , étape permettant d'améliorer le rendement de fission de l'uranium est effectué par diffusion gazeuse ou centrifugation gazeuse [Olander (1981)]. L' $\text{UF}_6$  enrichi est ensuite calciné en présence d'eau et d'hydrogène afin de produire de l' $\text{UO}_2$ , conditionné sous forme de poudre, de pastilles, d'embouts ou de crayons de combustibles [Agence internationale de l'énergie atomique (2009)].

Ces étapes, effectuées au sein d'usines distinctes de celles du traitement du minerai d'uranium, ne seront pas considérées au sein de cette étude.

### III. Résultats

#### A. Minerais uranifères

Les concentrations en chrome au sein des minerais analysés présentent une large gamme de variation, allant de 6,45  $\mu\text{g/g}$  à 667  $\mu\text{g/g}$  (Tableau 6.3). Le minerai d'uranium comporte à la fois des minéraux uranifères et leur gangue. Pour le minerai Mc Clean Lake 1 (dépôt de discordance), provenant de la mine de Cigar Lake, le chrome est notamment hébergé dans la gangue du gisement par la dravite [Bosi et al. (2012)]. Ce minéral de type tourmaline héberge en effet du chrome trivalent, qui se substitue au magnésium [Dunn (1977)]. Pour le minerai de type grès SOM 1, le chrome associé au dépôt d'uranium est issu de roches basiques riches en chrome du massif de l'Air situé à proximité des grès hébergeant le gisement [Pagel (2009)]. Pour le minerai de Mongolie, il est également possible que le Cr proviennent des roches volcaniques situées à proximité du gisement [Cardon and Le Goux (2014)]. Le chrome présent dans le minerai ORE (poudingue de quartz) est sous forme de chromites détritiques contenues initialement au sein des roches basiques et ultrabasiques du bassin de Witwatersrand [Henckel et al. (1990)][Henckel and Schweitzer (1994)][Nwaila et al. (2020)]. Enfin on retrouve du chrome dans les phosphorites par substitution d'ion chromate à la place du phosphate au sein du réseau cristallin des apatites [Kreidler and Hummel (1970)] [Prévoit et al. (1979)].

Le rapport Cr/U varie également de plusieurs ordres de grandeur, allant de  $7.41 \times 10^1$  pour l'échantillon de Jordanie à  $8.75 \times 10^{-4}$  pour celui de Mc Clean Lake. Pour comparaison, le rapport Cr/U du Bulk Silicate Earth est de  $1.3 \times 10^5$  [McDonough and Sun (1995)].

Échantillon	Cr ( $\mu\text{g/g}$ )	Cr/U
Mc Clean Lake 1	153.3	$8.7 \times 10^{-4}$
SOM 1	158.2	$5.3 \times 10^{-2}$
Mongolie	6.45	$2.7 \times 10^{-3}$
Jordanie	666.87	$7.4 \times 10^1$
RCA	549.0	1.2
ORE	139.0	$4.6 \times 10^{-1}$

Tableau 6.3 | Concentrations en chrome mesurées dans les minerais uranifères et rapports Cr/U.

Les variations isotopiques indépendantes de la masse mesurées dans chaque échantillon sont présentées sur la Figure 6.5 et dans le Tableau 6.5 en annexe de ce chapitre. Les fractionnements dépendants de la masse ont été corrigés en utilisant une loi exponentielle, comme décrit dans le Chapitre 3. La normalisation est effectuée en utilisant le rapport  $^{50}\text{Cr}/^{54}\text{Cr}$  afin d'identifier plus facilement d'éventuelles variations isotopiques indépendantes de la masse sur les isotopes  $^{52}\text{Cr}$  et  $^{53}\text{Cr}$ .

Le calcul de la déviation par rapport au standard terrestre (Chromite de Merensky-Reef) s'effectue selon l'équation :

$$\mu^i \text{Cr} = \left[ \frac{(^i\text{Cr}/^{54}\text{Cr})_{\text{échant}}}{(^i\text{Cr}/^{54}\text{Cr})_{\text{standard}}} - 1 \right] \times 10^6 \quad (6.1)$$

avec  $i = 52$  ou  $53$ .

Les minerais SOM 1, Mongolie et ORE ne présentent aucune variation isotopique indépendante de la masse résolue au-delà de l'incertitude de mesure. Les minerais associés à des dépôts de phosphorite, Jordanie et RCA, sont quant à eux enrichis en isotope  $^{52}\text{Cr}$  et  $^{53}\text{Cr}$  : (Jordanie :  $\mu^{52}\text{Cr} = 37.5 \pm 2.0$  ppm,  $\mu^{53}\text{Cr} = 26.7 \pm 5.5$  ppm ; RCA :  $\mu^{52}\text{Cr} = 74.0 \pm 2.5$  ppm,  $\mu^{53}\text{Cr} = 54.6 \pm 3.5$  ppm). Le minerai Mc Clean Lake 1 est légèrement appauvri en isotopes  $^{52}\text{Cr}$  et  $^{53}\text{Cr}$  :  $\mu^{52}\text{Cr} = -5.1 \pm 5.3$  ppm,  $\mu^{53}\text{Cr} = -6.2 \pm 3.0$  ppm.

## B. Échantillons provenant des étapes de purification et concentrés miniers d'uranium

Les concentrations en chrome mesurées dans les échantillons issus des étapes du processus de purification ainsi que dans les concentrés uranifères sont données dans le Tableau 6.4. Les concentrations en chrome y sont globalement plus faibles que dans les minerais, allant de  $6.9 \mu\text{g/g}$  à  $21.3 \mu\text{g/g}$  dans les échantillons venant d'étapes du processus de purification et de  $6.3 \mu\text{g/g}$  à  $66.0 \mu\text{g/g}$

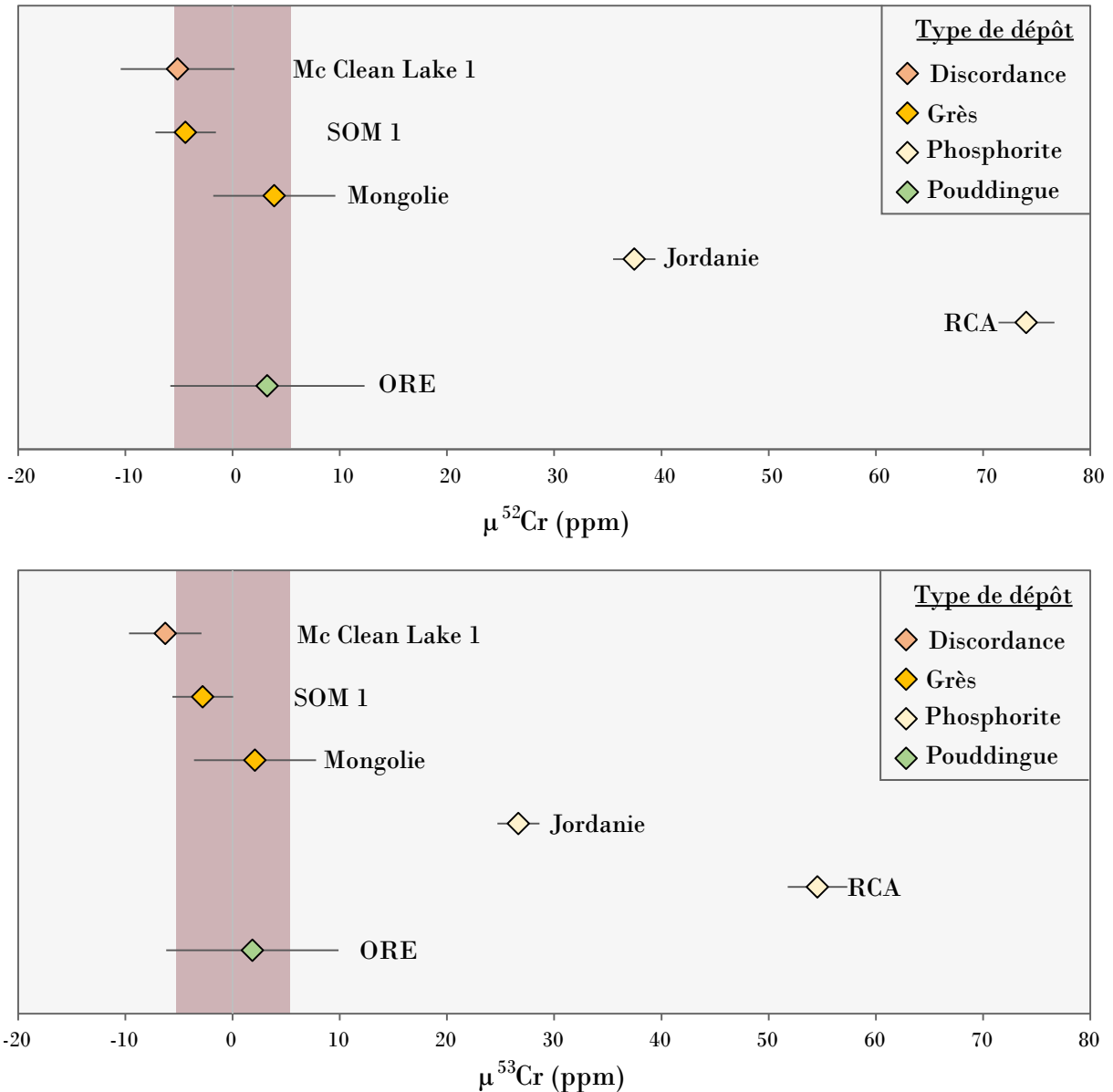


Figure 6.5 | Variations de composition isotopique indépendantes de la masse des minerais d'uranium par rapport à la composition isotopique terrestre (non fractionnée). La zone rouge claire autour de la valeur de la Terre correspond à l'erreur externe (2 S.D.) sur les mesures de standards terrestres (n = 11).

dans les concentrés uranifères.

Conjointement, le rapport Cr/U est également plus faible, ce qui est cohérent avec le processus de purification de l'uranium de ses différentes impuretés, dont le chrome fait partie.

La mesure de concentration en chrome du minerai (Mc Clean Lake 1) et de l'échantillon post-lessivage à l'acide sulfurique associé (Mc Clean Lake 2) corrobore les mesures effectuées par [Varga et al. (2017)] sur les échantillons de l'usine NUFCOR : une dizaine de pourcents du chrome présent dans le minerai est lessivé avec l'uranium par l'acide sulfurique, tandis que 60% de l'uranium est extrait du minerai par l'étape du lessivage.

Les étapes permettant de passer du minerai d'uranium ORE à la poudre ADU sont le lessivage, l'extraction par résine échangeuse d'ion, l'extraction par solvant et enfin la précipitation. Ces étapes réduisent la concentration en Cr de 95%. Le passage de la poudre ADU au concentré minier d'uranium NUF580 nécessite encore des étapes de filtration, séchage et calcination jusqu'à arriver à la formation d' $U_3O_8$ . Ces étapes ne semblent pas réduire significativement la concentration en Cr, ni le rapport Cr/U ce qui peut se comprendre car le chrome n'est pas un élément volatil.

Le concentré minier Morille, d'origine inconnue, présente une concentration en Cr plus élevée que l'autre concentré analysé. Ceci peut être dû à un minerai d'origine de nature différente, ou à un procédé de purification distinct de celui menant à la purification de NUF580.

Échantillon	Type	Cr ( $\mu\text{g/g}$ )	Cr/U
Mc Clean Lake 2	Post-lessivage à l'acide sulfurique	21.3	$2.25 \times 10^{-4}$
Eluate	Sortie de l'élution sur résine échangeuse d'ions	31.2	$1.0 \times 10^{-2}$
Raffinate	Résidu de l'extraction sur solvant	0.614	$3.1 \times 10^{-3}$
ADU	Poudre de diuranate d'ammonium	6.9	$1.1 \times 10^{-5}$
NUF 580	Concentré minier d'uranium	6.3	$9.1 \times 10^{-6}$
Morille	Concentré minier d'uranium	66.0	$7.8 \times 10^{-5}$

Tableau 6.4 | Concentrations en chrome mesurées dans les échantillons d'étapes de purification et concentrés d'uranium, et rapports Cr/U.

Les analyses de variation isotopiques indépendantes de la masse sont réalisées de la même manière que pour les échantillons de minerais uranifères, et présentés en utilisant la même notation  $\mu^i\text{Cr}$  dans la Figure 6.6 et le Tableau 6.6 en annexe de ce chapitre.

La composition isotopique de Mc Clean Lake 2 est légèrement appauvrie en  $^{52}\text{Cr}$  et  $^{53}\text{Cr}$ , ce qui est cohérent avec la composition isotopique du minerai Mc Clean Lake 1. Ceci indique que le processus de lixiviation n'induit pas de fractionnement isotopique indépendant de la masse.

Toutes les étapes de purification associées à l'usine NUF580 (Eluate, Raffinate, ADU) ainsi que le concentré uranifère NUF580 présentent une composition isotopique non fractionnée vis-à-vis du standard terrestre et sont proches des compositions du minerai ORE d'Afrique du Sud. Le minerai uranifère Morille 1, issu d'une usine de purification différente, ne présente pas non plus de fractionnement indépendant de la masse.

## IV. Interprétations

### A. Validation de la correction du fractionnement dépendant de la masse et type de fractionnement indépendant de la masse

La compilation des données isotopiques dans un diagramme présentant  $\mu^{52}\text{Cr}$  en fonction de  $\mu^{53}\text{Cr}$  révèle que tous les échantillons analysés s'alignent sur une même droite ( $r^2=0.99$ ) de pente



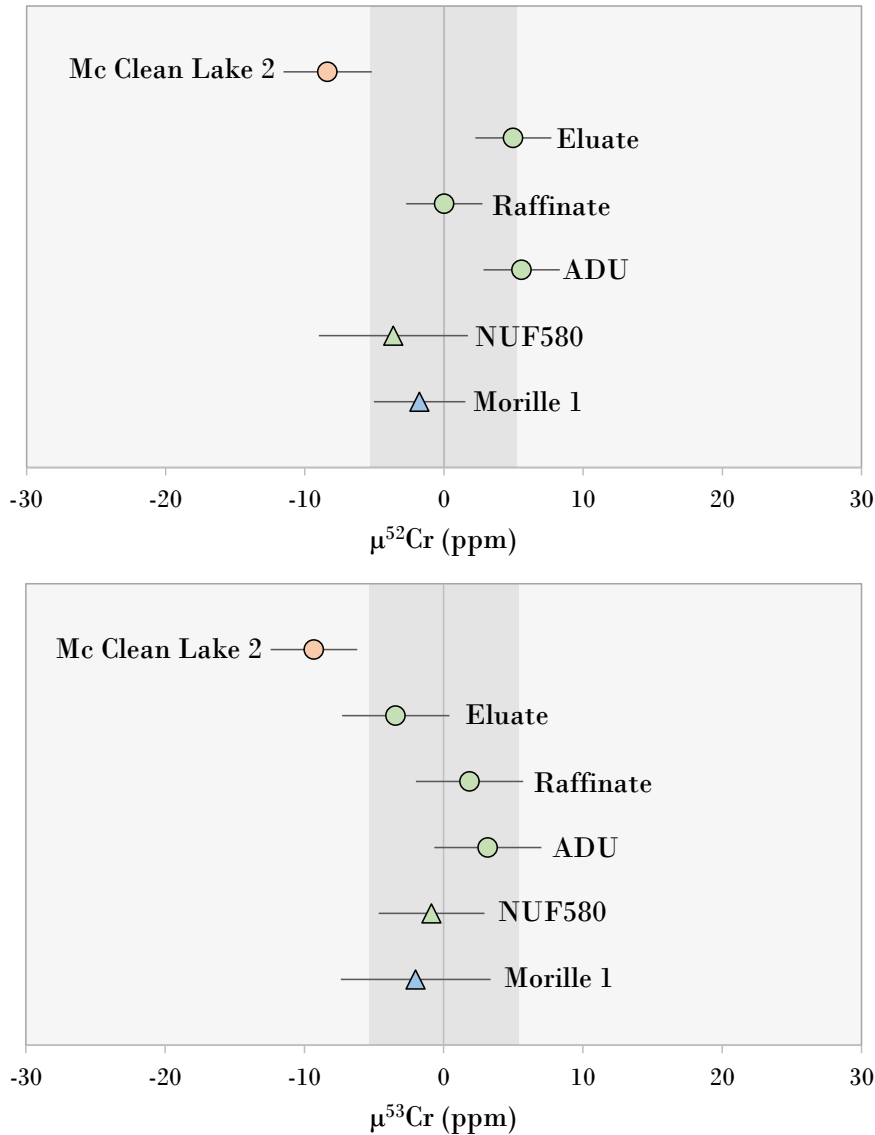


Figure 6.6 | Variations de composition isotopique indépendantes de la masse des étapes de purification de l'uranium (ronds) et concentrés d'uranium (triangles). La zone grisée autour de la valeur de la Terre correspond à l'erreur externe (2 S.D.) sur les mesures de standards terrestres ( $n = 11$ ).

$0.75 \pm 0.13$  (Figure 6.7). Cette observation permet de confirmer que les fractionnements isotopiques mesurés dans nos échantillons sont bien des fractionnements isotopiques indépendants de la masse, et non des fractionnements dépendants de la masse mal corrigés. En effet, dans le cas où la loi exponentielle ne serait pas tout à fait adaptée à la correction des fractionnements dépendants de la masse naturels et instrumentaux (comme discuté par Caro et al. (2006), et comme cela est le cas dans Bourdon and Fitoussi (2020) par exemple), les valeurs de compositions isotopiques devraient être alignées le long de la droite de fractionnement en masse, de pente 0.50 (en bleu pointillée sur la Figure 6.7).

De plus, pour tous les échantillons mesurés, le fractionnement isotopique intervient à la fois sur l'isotope  $^{52}\text{Cr}$  et sur l'isotope  $^{53}\text{Cr}$ . Cette observation permet d'écartier l'hypothèse d'un fractionne-

ment indépendant de la masse dû à un effet d'isotope magnétique (voir chapitre 2 partie III.). En effet, l'isotope  $^{53}\text{Cr}$  étant le seul isotope du chrome à présenter un moment magnétique non-nul, en cas d'effet d'isotope magnétique il devrait être le seul à subir une variation isotopique, ce qui n'est pas le cas dans notre étude. Enfin, la pente de la droite exprimant la relation entre les variations isotopiques indépendantes de la masse dues à un effet de décalage en champ affectant deux isotopes du même système peut être calculée au moyen de l'équation suivante [Fujii et al. (2006)] :

$$\mu_{NFS}^{m_i}\text{Cr} = \left( \delta \langle r^2 \rangle_{m_{54}, m_i} - \frac{m_{50}(m_i - m_{54})}{m_i(m_{50} - m_{54})} \times \delta \langle r^2 \rangle_{m_{54}, m_{50}} \right) \times a \quad (6.2)$$

Avec  $\mu_{NFS}^{m_i}\text{Cr}$  la variation isotopique due à un effet de décalage en champ affectant l'isotope  $i$ ,  $i = 52$  ou  $53$ ,  $\delta \langle r^2 \rangle_{m_{54}, m_i}$  la différence de rayon carré moyen des charges entre les isotopes  $^{54}\text{Cr}$  et  $^i\text{Cr}$ , et  $a$  une constante. En utilisant cette équation avec les valeurs de  $\delta \langle r^2 \rangle$  provenant des données publiées par Fricke et al. (1995), nous obtenons une pente théorique de 0.73 (tracée en rouge pointillée sur la Figure 6.7).

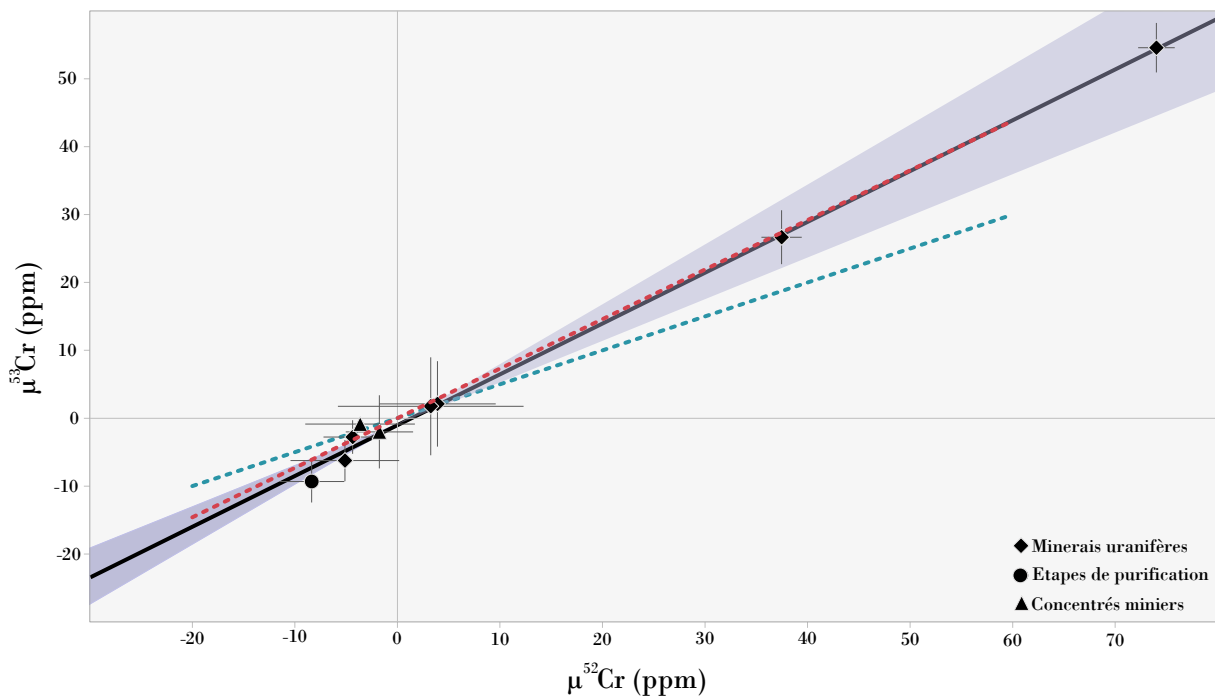


Figure 6.7 | Composition isotopique des échantillons de cette étude (minerais uranifères, étapes de purification de l'uranium et concentrés miniers). La ligne noire correspond à la droite de corrélation le long de laquelle sont alignés les échantillons, présentant un  $r^2=0.99$  et une pente de  $0.75 \pm 0.13$ . La ligne rouge pointillée correspond à la corrélation théorique entre échantillons soumis à un effet de décalage en champ nucléaire (pente = 0.73) [Fujii et al. (2006)] [Fricke et al. (1995)]. La droite bleue pointillée correspond à la droite de fractionnement en masse (pente = 0.50).

La bonne correspondance entre la droite théorique (pente de 0.73) et la droite reliant nos échantillon (pente de  $0.75 \pm 0.13$ ) nous permet de confirmer que les variations isotopiques indépendantes

de la masse sont bien dues à un **effet de décalage en champ nucléaire** (voir chapitre 2 partie II.) et non à un artefact analytique ou à une mauvaise correction du fractionnement en masse.

## B. Origine des signature des minerais d'uranium

Parmi les minerais uranifères analysés, les minerais de type grès (SOM 1 et Mongolie) et les minerais provenant de poudingue de quartz (ORE) d'Afrique du Sud ne comportent aucun fractionnement isotopique indépendant de la masse du Cr relativement au standard terrestre.

Dans le minerai d'Afrique du Sud (ORE), le chrome est contenu dans la gangue sous forme de chromites détritiques issues de la destruction mécanique de roches basiques [Henckel and Schweitzer (1994)][Henckel et al. (1990)]. Ces chromites ont dues être transportées par l'érosion fluviale avant d'être incorporées dans les poudingues où s'est également accumulé de l'uraninite détritique. L'absence de fractionnements isotopiques indépendants de la masse causés par la cristallisation des minéraux hébergeant le chrome peut ainsi s'expliquer par leur température de formation. En effet, l'amplitude du fractionnement indépendant de la masse variant en  $1/T$  (voir équation 2.6. chapitre 2), on s'attend donc à ce qu'un phénomène de haute température ne produise pas de fractionnement isotopique. Ceci est également confirmé par l'analyse des variations isotopiques indépendantes de la masse au sein d'autres roches magmatiques telles que des basaltes (BHVO-2 et BCR-2) ou des andésites (AGV1 et AGV-2), qui ne présentent également pas de fractionnement relativement au standard terrestre utilisé (chromite de Merensky-Reef) comme détaillé au sein du chapitre 3 partie II.).

Dans le cas du minerai provenant du Niger (SOM 1), il a également été montré qu'il pouvait y avoir des chromites détritiques dans les sédiments où se trouve le gisement d'uranium et la provenance de ces chromites détritiques [Wagani (2007)] peut être attribuée aux roches magmatiques de l'Air [Bowden et al. (1981)][Demaiffe et al. (1991)]. De ce fait, si le chrome est essentiellement hébergé dans un minéral détritique formé à haute température, il paraît naturel que l'on n'observe pas de fractionnement isotopique indépendant de la masse dans l'échantillon SOM 1.

Pour ce qui de l'échantillon provenant du gisement de type roll-front de Mongolie, l'origine du Cr présent dans le gisement est plus difficile à établir. Les roches sources de l'uranium sont des roches volcaniques mises en place à proximité du gisement [Cardon and Le Goux (2014)] et il existe également des minéraux détritiques tels que les oxydes de Fe et Ti ou la tourmaline présents dans le gisement lui-même [Rallakis et al. (2019)]. Cependant le minéral hôte principal du Cr n'est pas identifié. On peut spéculer qu'étant donné que le Cr n'est généralement pas enrichi dans les roches sédimentaires, il est probable qu'une fois de plus, sa source soit des roches volcaniques présentes à proximité des gisements. Dans ce cas, l'absence de fractionnement isotopique de type MIF s'expliquerait par la

formation des minéraux hôtes du Cr à haute température, comme précédemment.

Les minerais de type phosphorite (RCA et Jordanie) présentent un enrichissement de plusieurs dizaines de ppm en isotopes  $^{52}\text{Cr}$  et  $^{53}\text{Cr}$ . Les conditions de dépôts de ces minerais sont très différentes de celles des minerais de haute température décrits précédemment. En effet, ces deux minerais ont été formés à basse température ( $T < 50^\circ\text{C}$ ).

Le gisement de Bakouma, dont provient le minerai RCA, est une série sédimentaire continentale phosphatée qui s'est accumulée dans des dépressions karstiques formées au Précambrien [Fuchs (1989)]. Dans ces dépressions, des lacs avec des conditions fortement réductrices se sont formés à l'Eocène. Le phosphate aurait été apporté par l'érosion des carbonates précambriens tandis que l'uranium viendrait des roches cristallines du socle [Fuchs (1989)]. L'origine du chrome pourrait être des filons de dolérites riches en Cr décrits autour du gisement de Bakouma [Dostal et al. (1985)].

Le gisement dont provient l'échantillon de Jordanie a quant à lui été formé au Crétacé par accumulation de débris planctoniques au sein d'une zone peu profonde caractérisée par des courants d'upwelling. La décomposition de la matière organique permet la libération des phosphates au sein des eaux diagenétiques, et ceci conduit à leur précipitation sous forme de phosphorites [Abed (2012)]. Dans ces contextes de sédimentation, le Cr est très souvent associé à la matière organique par adsorption extracellulaire sur du phytoplancton, délivrant l'élément au sein des sédiments en cours de formation [Semeniuk et al. (2016)] et le Cr associé à la matière organique est sous la forme Cr(III).

Les fractionnements isotopiques indépendants de la masse décrits dans les deux minerais de phosphorite sont le résultat d'un effet de décalage en champ nucléaire comme démontré dans la partie précédente. À priori, ces MIF peuvent être le résultat de complexations du Cr avec des ligands [Fujii et al. (2008)] ou de réactions d'oxydo-réduction (comme illustré dans le Chapitre 4 de ce travail). Dans le second cas, les espèces impliquées dans les réactions d'oxydo-réduction peuvent avoir un impact significatif sur l'amplitude du fractionnement isotopique.

Dans le cas de Bakouma (RCA), les roches contenant du Cr(III) ont subi un lessivage durant lequel les oxydes de manganèse auraient pu catalyser l'oxydation du Cr trivalent en Cr hexavalent soluble. Ce dernier est alors transporté dans les eaux sous forme d'oxy-anions  $\text{HCrO}_4^-$  et  $\text{CrO}_4^{2-}$  [Elderfield (1970)][Raghu and Hsieh (1989)][Richard and Bourg (1991)]. La réaction d'oxydation du Cr(III) en Cr(VI) impliquant la perte d'électrons, celle-ci pourrait mener à l'enrichissement en isotopes  $^{52}\text{Cr}$  et  $^{53}\text{Cr}$  dans la phase oxydée. Si l'incorporation du Cr dans les phosphorites après réduction par la matière organique est quantitative, les phosphorites pourraient avoir hérité d'une signature de type liée à une oxydation partielle du Cr(III) en Cr(VI).

D'autres hypothèses peuvent cependant être envisagées. Si le Cr(VI) n'est que partiellement réduit par interaction avec de la matière organique, permettant le transport du Cr vers les sédiments

sous forme majoritaire de Cr(III) [Semeniuk et al. (2016)], alors la signature associée à l'oxydation du Cr(III) a pu être oblitérée. Dans ce cas, on peut envisager que la signature de MIF observée à Bakouma résulte d'un fractionnement de type MIF entre le Cr(III) contenu dans la matière organique et le Cr contenu dans les apatites, la nature des ligands pouvant influencer sur la magnitude du fractionnement lié aux variations de volume de la charge. Une réaction d'échange isotopique entre deux espèces chimiques A et B pourrait s'écrire sous la forme suivante :



Comme l'a montré Schauble (2007) (voir aussi chapitre 2 partie II.), le fractionnement lié au décalage en champ est directement proportionnel aux différences d'énergie entre les différentes formes du Cr au sein des espèces A et B pour les deux isotopes considérés :

$$\Delta E \propto (\langle r_{52}^2 \rangle - \langle r_{54}^2 \rangle) \times (\Psi_{0A}^2 - \Psi_{0B}^2) \quad (6.4)$$

où  $\langle r_{52}^2 \rangle$  représente le rayon moyen du carré de la charge nucléaire du  $^{52}\text{Cr}$  tandis que  $\Psi_{0A}^2$  est la densité d'électrons au contact du noyau de Cr pour l'espèce A. Ainsi, l'incorporation du Cr dans l'apatite a pu provoquer un fractionnement de type NFS si les densités d'électrons au contact du noyau sont suffisamment différentes entre le Cr associé à la matière organique et le Cr du phosphate. Comme ces paramètres ne sont pas connus pour les espèces du Cr, on ne peut que spéculer sur leur valeur. Dans le cas du Cr dans les apatites, il a cependant été montré que la forme stable du Cr pourrait être le Cr(V) plutôt que le Cr(III) ou le Cr(VI) [Grisafe et al. (1970)]. Dans ce cas, la formation d'apatite serait accompagnée d'une oxydation du Cr(III) qui produirait un MIF avec enrichissement en  $^{52}\text{Cr}$  et  $^{53}\text{Cr}$  dans la forme oxydée. Il faut noter toutefois que la présence de Cr(V) souvent considéré comme étant métastable n'a pas été observé dans des minéraux phosphatés naturels.

Pour ce qui est des processus de formation des phosphates marins du gisement de Jordanie, il est clair que la diversité des processus de réduction du Cr(VI) et de son prélèvement de la colonne d'eau vers les sédiments peut ainsi être la cause de la différence d'amplitude de fractionnements entre les deux types de phosphorites analysées. En effet, l'une étant formée dans un environnement océanique de zone d'upwelling (Jordanie) et l'autre dans un environnement continental (Bakouma), les espèces chimiques et notamment la matière organique interagissant avec le Cr(VI) en solution sont très probablement de nature différente. En effet, la matière organique d'origine marine est souvent différente de la matière organique en milieu continental [Eglinton and Hamilton (1967)][Amit and Bein (1982)][Cronin and Morris (1982)][Tissot and Welte (1984)], entraînant une différence des groupes

fonctionnels des molécules organiques présentes dans l'eau [Premuzic et al. (1982)]. Ces différences sont peut être suffisantes pour expliquer les différences de fractionnements entre phosphorites marines et continentales.

Le minerai de McClean Lake (qui provient en majorité du gisement de Cigar Lake) montre un fractionnement isotopique de plus faible amplitude comparé aux phosphorites mais la direction du fractionnement est inverse. Il a été montré que les fluides impliqués dans la formation des gisements de l'Athabasca comme Cigar Lake avaient des températures entre 200 et 300°C. Or à ces températures, Larsen et al. (2016) et Huang et al. (2019) ont montré que le Cr, vraisemblablement sous forme Cr(III) pourraient être complexé partiellement par les ions chlorures qui sont très abondants dans les inclusions fluides trouvés dans ces gisements [Adlakha et al. (2017)]. L'incorporation de Cr dans les minéraux d'altération trouvés dans ces gisements comme la dravite [Bosi et al. (2012)] se serait donc faite avec un changement de la nature des plus proches voisins (puisque le Cr dans les sites de la dravite serait alors uniquement lié à des oxygènes). Ces modifications de ligands auraient donc pu aboutir à un fractionnement de type NFS si les valeurs des densités électroniques au contact du noyau de chrome sont suffisamment différentes. Une fois de plus, nos résultats indiquent une spécificité des MIF qui apportent une indication sur la nature des réactions mises en jeu dans le comportement du Cr lors de la formation des gisements d'uranium.

### C. Influence du procédé de purification de l'uranium

L'analyse des anomalies isotopiques indépendantes de la masse du minerai ORE, de l'étape de purification ADU et du concentré minier NUF580 montrent qu'aucun de ces échantillons ne présente de variation isotopique indépendante de la masse. Ces échantillons sont issus de la même usine de purification de l'uranium NUFCOR située en Afrique du Sud. Le processus de purification employé dans cette usine ne génère donc aucun fractionnement indépendant de la masse, le concentré minier en sortie ayant la même signature isotopique que le minerai en entrée. Ainsi, malgré l'emploi d'une extraction par résine échangeuse d'ions puis par solvant, divisant par 63 la concentration en Cr au sein de l'échantillon, aucun MIF n'est induit. Ce résultat est surprenant au vu des situations susceptibles de générer des MIF publiées dans la littérature : le premier MIF identifié sur les isotopes du Cr a été induit par extraction sur solvant par Fujii et al. (2008), et Trinquier (2005) a également noté que la purification sur résine échangeuse d'ion pouvait être à l'origine de MIF sur les isotopes du Cr. Il faudrait connaître la nature exacte des résines et des solvants utilisés pour reproduire expérimentalement ces résultats afin de comprendre pourquoi aucun fractionnement n'est observé.

On peut néanmoins conclure que ces résultats sont très encourageants par rapport à notre objectif de traçage car ceci montre que les processus de traitement sont transparents du point de vue des

MIF en Cr et que les signatures isotopiques observées pourraient être entièrement attribuées aux processus géologiques ayant formé le minerai. Par opposition aux terres rares dont les profils sont modifiés par les processus de traitement de minerai [Varga et al. (2017)], les isotopes du Cr semblent plus insensibles et pourraient donc un outil complémentaire pour identifier l'origine minière d'un matériau uranifère.

## V. Conclusions

L'analyse des minerais d'uranium a révélé que seuls les minerais associés à un dépôt de basse température présentaient des fractionnements indépendants de la masse sur les isotopes de masse 52 et 53. Ces fractionnements sont interprétés par un effet de décalage en champ nucléaire car les amplitudes de fractionnement sur  $^{52}\text{Cr}$  et  $^{53}\text{Cr}$  sont parfaitement cohérentes avec un tel effet. L'amplitude des fractionnements identifiés dans les deux phosphorites n'est pas identique, ce qui indique une dépendance à l'environnement de dépôt (marin ou continental). Une interprétation quantitative de ces résultats n'est pas encore possible mais nos résultats montrent que la formation de phosphate (et peut être aussi d'autres minéraux authigènes en milieu aqueux) peut induire des fractionnements indépendants de la masse qui doivent dépendre des états rédox et de la nature des ligands. Cet outil isotopique pourrait être appliqué à d'autres traceurs et pourrait constituer un complément important pour mieux comprendre l'origine des fractionnements dépendants de la masse en Cr qui sont actuellement très utilisés pour comprendre l'évolution redox des océans dans le passé.

De plus, les processus de purification de l'uranium n'induisent pas de MIF du Cr, permettant aux concentrés d'uranium de conserver la signature isotopique en Cr du minerai. Ces observations indiquent donc que les MIF du Cr, additionnés à d'autres traceurs géochimiques tels que les compositions isotopiques dépendantes de la masse d'autre éléments, ou les profils de terres rares, peuvent constituer un outil d'intérêt dans le traçage des matériaux nucléaires.

## Bibliographie

- (1970). IAEA, *Treaty of the non-proliferation of nuclear weapons*. International Atomic Energy Agency.
- (1980). Production of yellowcake and uranium fluorides. In *Proceedings of an advisory group meeting Paris*. International Atomic Energy Agency, Vienna.
- Abed, A. M. (2012). Review of Uranium in the Jordanian Phosphorites : Distribution, Genesis and Industry. *Special Publication*, 4(2) :11.
- Adlakha, E. E., Hattori, K., Davis, W. J., and Boucher, B. (2017). Characterizing fluids associated with the McArthur River U deposit, Canada, based on tourmaline trace element and stable (B, H) isotope compositions. *Chemical Geology*, 466 :417–435.
- Agence internationale de l'énergie atomique (2009). *World distribution of uranium deposits (UDEPO) with uranium deposit classification*. International Atomic Energy Agency, Vienna, Austria. OCLC : 857111170.
- Altankhuyag, D., Baatarsogt, B., and Munkhtur, B. (2019). Uranium deposits of Mongolia, their exploration and mine development. *Mongolian Geoscientist*, (49) :50–57.
- Amit, O. and Bein, A. (1982). Organic matter in Senonian phosphorites from Israel — origin and diagenesis. *Chemical Geology*, 37(3-4) :277–287.
- Bigeleisen, J. (1996). Nuclear Size and Shape Effects in Chemical Reactions. Isotope Chemistry of the Heavy Elements. *Journal of the American Chemical Society*, 118(15) :3676–3680.
- Bopp, C. J., Lundstrom, C. C., Johnson, T. M., and Glessner, J. J. (2009). Variations in  $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$  in uranium ore deposits : Isotopic signatures of the U reduction process? *Geology*, 37(7) :611–614.
- Bosi, F., Reznitskii, L., and Skogby, H. (2012). Oxy-chromium-dravite,  $\text{NaCr}_3(\text{Cr}_4\text{Mg}_2)(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3\text{O}$ , a new mineral species of the tourmaline supergroup. *American Mineralogist*, 97(11-12) :2024–2030.
- Bourdon, B. and Fitoussi, C. (2020). Isotope fractionation during condensation and evaporation during planet formation processes. page 69.
- Bowden, P., Bennett, J. N., Kinnaird, J. A., Whitley, J. E., Abaa, S. I., and Hadzigeorgiou-Stavrakis, P. K. (1981). Uranium in the Niger-Nigeria Younger Granite Province. *Mineralogical Magazine*, 44(336) :379–389.
- Brennecka, G. A., Borg, L. E., Hutcheon, I. D., Sharp, M. A., and Anbar, A. D. (2010). Natural variations in uranium isotope ratios of uranium ore concentrates : Understanding the  $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$  fractionation mechanism. *Earth and Planetary Science Letters*, 291(1-4) :228–233.
- Bruneton, P. (1993). Geological environment of the Cigar Lake uranium deposit. *Canadian Journal of Earth Sciences*, 30(4) :653–673.



- Canfield, D. (2005). The Early History Of Atmospheric Oxygen : Homage to Robert M. Garrels. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 33(1) :1–36.
- Cardon, O. and Le Goux, F. (2014). Uranium Exploration in Mongolia : A Major Discovery in the Gobi desert.
- Caro, G., Bourdon, B., Birck, J.-L., and Moorbath, S. (2006). High-precision  $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  measurements in terrestrial rocks : Constraints on the early differentiation of the Earth's mantle. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70(1) :164–191.
- Colborn, R. P., Bayne, D. L. G., and Slabber, M. N. (1980). Uranium Refining In South Africa. page 32.
- Cronin, J. R. and Morris, R. J. (1982). The Occurrence of High Molecular Weight Humic Material in Recent Organic-rich Sediment from the Namibia Shelf. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 15 :17 – 27.
- Cuney, M. (2009). The extreme diversity of uranium deposits. *Mineralium Deposita*, 44(1) :3–9.
- Cuney, M. and Kyser, K. (2008). Recent and not-so-recent developments in uranium deposits and implications for exploration. In *Joint Annual Meeting of the GAC-MAC-SEG-SGA*. Mineralogical Association of Canada (MAC) and Society for Geology Applied to Mineral Deposits (SGA).
- Dahlkamp, F. (1993). *Uranium ore Deposits*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg.
- Demaiffe, D., Fieremans, M., and Fieremans, C. (1991). The Kimberlites of Central Africa : A Review. In Kampunzu, A. B. and Lubala, R. T., editors, *Magmatism in Extensional Structural Settings*, pages 537–559. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg.
- Depiné, M., Frimmel, H. E., Emsbo, P., Koenig, A. E., and Kern, M. (2013). Trace element distribution in uraninite from Mesoarchaeon Witwatersrand conglomerates (South Africa) supports placer model and magmatogenic source. *Mineralium Deposita*, 48(4) :423–435.
- Dostal, J., Dupuy, C., and J.L., P. (1985). Geochemistry of Precambrian basaltic rocks from the Central African Republic (Equatorial Africa). 22 :10.
- Dunn, P. (1977). Chromium in dravite. *Mineralogical Magazine*, 41 :408 – 410.
- Edwards, C. R. and Oliver, A. J. (2000). Uranium processing : A review of current methods and technology. *JOM*, 52(9) :12–20.
- Eglinton, G. and Hamilton, R. J. (1967). Leaf Epicuticular Waxes. *Science*, 156(3780) :1322–1335.
- Elderfield, H. (1970). Chromium Speciation in Sea Water. *Earth and Planetary Science Letters*, 9 :10–16.
- Fayek, M., Horita, J., and Ripley, E. (2011). The oxygen isotopic composition of uranium minerals : A review. *Ore Geology Reviews*, 41(1) :1–21.
- Fricke, G., Bernhardt, C., Heilig, K., Schaller, L., Schellenberg, L., Shera, E., and Dejager, C. (1995). Nuclear Ground State Charge Radii from Electromagnetic Interactions. *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, 60(2) :177–285.

- Frimmel, H. E. (2018). Episodic concentration of gold to ore grade through Earth's history. *Earth-Science Reviews*, 180 :148–158.
- Frimmel, H. E., Schedel, S., and Brätz, H. (2014). Uraninite chemistry as forensic tool for provenance analysis. *Applied Geochemistry*, 48 :104–121.
- Fuchs, Y. (1989). Paleokarst-Related Uranium Deposits. In Bosak, P., Ford, D. C., Glazek, J., and Horazcek, I., editors, *Paleokarst*, volume 1 of *Developments in Earth Surface Processes*, pages 473–480. Elsevier. ISSN : 0928-2025.
- Fujii, T., Moynier, F., and Albarede, F. (2006). Nuclear field vs. nucleosynthetic effects as cause of isotopic anomalies in the early Solar System. *Earth and Planetary Science Letters*, 247(1-2) :1–9.
- Fujii, T., Moynier, F., Yin, Q.-Z., and Yamana, H. (2008). Mass-Independent Isotope Fractionation in the Chemical Exchange Reaction of Chromium (III) Using a Crown Ether. *Journal of Nuclear Science and Technology*, 45(sup6) :6–9.
- Gony, J. (1971). étude cristallographique du phosphate uranifère de bakouma (république centrafricaine). Technical report, Commissariat à l'énergie atomique.
- Grandstaff, D. E. (1980). Origin of uraniferous conglomerates at Elliot Lake, Canada and Witwatersrand, South Africa : Implications for oxygen in the Precambrian atmosphere. *Precambrian Research*, 13(1) :1–26.
- Grisafe, D. A., Huuunr, A. F. A., and ScienceDepartment, M. (1970). Crystal Chemistry And Color In Apatites Containing Cobalt, Nickel, And Rare-Earth Ions. *The American Mineralogist*, 55 :1131 – 1145.
- Henckel, J. and Schweitzer, J. K. (1994). Geochemical and mineralogical characteristics of a portion of the Ventersdorp Contact Reef at Elandsrand Gold Mine. page 7.
- Henckel, J., Schweitzer, J. K., and Horsch, H. (1990). The identification of provenance-controlled facies by geochemical methods on a portion of the Vaal Reef, Klerksdorp Goldfield. page 9.
- Huang, D., Liu, C., Zhang, C., Deng, R., Wang, R., Xue, W., Luo, H., Zeng, G., Zhang, Q., and Guo, X. (2019). Cr(VI) removal from aqueous solution using biochar modified with Mg/Al-layered double hydroxide intercalated with ethylenediaminetetraacetic acid. *Bioresource Technology*, 276 :127–132.
- Keegan, E., Richter, S., Kelly, I., Wong, H., Gadd, P., Kuehn, H., and Alonso-Munoz, A. (2008). The provenance of Australian uranium ore concentrates by elemental and isotopic analysis. *Applied Geochemistry*, 23(4) :765–777.
- Kim, L. K. (2018). Uranium milling and mining. Technical report, Lawrence Livermore National Laboratory.
- Krajko, J. (2016). *Isotopic signatures for origin assessment of natural uranium samples*. PhD thesis, Delft University of Technology.
- Kreidler, E. R. and Hummel, F. (1970). The crystal chemistry of apatite : structure fields of fluor- and chlorapatite. *The American Mineralogist*, 55 :170–184.

- Kristo, M. J., Gaffney, A. M., Marks, N., Knight, K., Cassata, W. S., and Hutcheon, I. D. (2016). Nuclear Forensic Science : Analysis of Nuclear Material Out of Regulatory Control. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 44(1) :555–579.
- Larsen, K., Wielandt, D., Schiller, M., and Bizzarro, M. (2016). Chromatographic speciation of Cr(III)-species, inter-species equilibrium isotope fractionation and improved chemical purification strategies for high-precision isotope analysis. *Journal of Chromatography A*, 1443 :162–174.
- McDonough, W. F. and Sun, S.-s. (1995). The composition of the Earth. page 31.
- Mercadier, J., Cuney, M., Lach, P., Boiron, M.-C., Bonhoure, J., Richard, A., Leisen, M., and Kister, P. (2011). Origin of uranium deposits revealed by their rare earth element signature : Origin of U deposits revealed by the rare earth elements. *Terra Nova*, 23(4) :264–269.
- Michel, P. (1997). Production de concentrés d'uranium naturel. *Techniques de l'ingénieur Cycle du combustible nucléaire : de la mine à la fabrication du combustible*, base documentaire : TIB201DUO.(ref. article : be3580).
- Migeon, V., Fitoussi, C., Pili, E., and Bourdon, B. (2020). Molybdenum isotope fractionation in uranium oxides and during key processes of the nuclear fuel cycle : Towards a new nuclear forensic tool. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 279 :238–257.
- Naumov, V. B., Dorofeeva, V. A., and Mironova, O. F. (2015). Physicochemical parameters of formation of hydrothermal deposits : Evidence from fluid inclusions. III. Uranium deposits. *Geochemistry International*, 53(2) :113–132.
- Nwaila, G., Durrheim, R., Jolayemi, O., Maselela, H., Jakaité, L., Burnett, M., and Zhang, S. (2020). Significance of granite-greenstone terranes in the formation of Witwatersrand-type gold mineralisation – A case study of the Neoproterozoic Black Reef Formation, South Africa. *Ore Geology Reviews*, 121 :103572.
- Olander, D. R. (1981). The theory of uranium enrichment by the gas centrifuge. *Progress in Nuclear Energy*, 8(1) :1–33.
- Pagel, B. E. J. (2009). *Nucleosynthesis and Chemical Evolution of Galaxies*. Cambridge University Press, 2 edition.
- Pagel, M., Cavellec, S., Forbes, P., Gerbaud, O., Vergely, P., Wagani, I., and Mathieu, R. (2005). Uranium deposits in the Arlit area (Niger). In Mao, J. and Bierlein, F. P., editors, *Mineral Deposit Research : Meeting the Global Challenge*, pages 303–305. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg.
- Premuzic, E., Benkovitz, C., and Gafney, J. (1982). The Nature and Distribution of Organic Matter in the Surface Sediments of World Oceans and Seas. *Organic Geochemistry*, 4 :63–77.
- Prévo, L., Lucas, J., Nathan, Y., and Shiloni, Y. (1979). Répartition des éléments Traces dans les Phosphorites Marines. *Physics and Chemistry of the Earth*, 11 :293–304.

- Raghu, D. and Hsieh, H. (1989). Origin, properties and disposal problems of chromium ore residue. *International Journal of Environmental Studies*, 34(3) :227–235.
- Rallakis, D., Michels, R., Brouand, M., Parize, O., and Cathelineau, M. (2019). The Role of Organic Matter on Uranium Precipitation in Zoovch Ovoo, Mongolia. *Minerals*, 9(5) :310.
- Richard, F. C. and Bourg, A. C. M. (1991). Aqueous geochemistry of chromium : A review. *Water Research*, 25(7) :807–816.
- Schauble, E. A. (2007). Role of nuclear volume in driving equilibrium stable isotope fractionation of mercury, thallium, and other very heavy elements. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71(9) :2170–2189.
- Seidel, D. C. (1981). Extracting uranium from its ores. *IAEA BULLETIN*, 23 :5.
- Semeniuk, D. M., Maldonado, M. T., and Jaccard, S. L. (2016). Chromium uptake and adsorption in marine phytoplankton – Implications for the marine chromium cycle. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 184 :41–54.
- Sun-Ho, H., Varga, Z., Krajko, J., and Mayer, K. (2013). Measurement Of Sulphur Isotope Ratio ( $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ ) In Uranium Ore Concentrates ( Yellow Cakes) For Origin Assessment. page 16.
- Szenknect, S., Alby, D., López García, M., Wang, C., Podor, R., Miserque, F., Mesbah, A., Duro, L., Zetterström Evins, L., Dacheux, N., Bruno, J., and Ewing, R. C. (2020). Coffinite formation from  $\text{UO}_2+x$ . *Scientific Reports*, 10(1) :12168.
- Tandon, L., Hastings, E., Banar, J., Barnes, J., Beddingfield, D., Decker, D., Dyke, J., Farr, D., FitzPatrick, J., Gallimore, D., Garner, S., Gritzko, R., Hahn, T., Havrilla, G., Johnson, B., Kuhn, K., LaMont, S., Langner, D., Lewis, C., Majidi, V., Martinez, P., McCabe, R., Mecklenburg, S., Mercer, D., Meyers, S., Montoya, V., Patterson, B., Pereyra, R. A., Porterfield, D., Poths, J., Rademacher, D., Ruggiero, C., Schwartz, D., Scott, M., Spencer, K., Steiner, R., Villarreal, R., Volz, H., Walker, L., Wong, A., and Worley, C. (2008). Nuclear, chemical, and physical characterization of nuclear materials. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 276(2) :467–473.
- Tissot, B. P. and Welte, D. H. (1984). *Petroleum formation and occurrence*. Springer-Verlag, Berlin ; New York, 2nd, rev. and enl. ed edition.
- Trinquier, A. (2005). *La cosmochimie des isotopes du Cr*. PhD thesis, Université Paris 7 - Denis Diderot UFR Sciences Physiques de la Terre.
- Uvarova, Y. A., Kyser, T. K., Geagea, M. L., and Chipley, D. (2014). Variations in the uranium isotopic compositions of uranium ores from different types of uranium deposits. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 146 :1–17.
- Varga, Z., Krajko, J., Peńkin, M., Novák, M., Eke, Z., Wallenius, M., and Mayer, K. (2017). Identification of uranium signatures relevant for nuclear safeguards and forensics. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 312(3) :639–654.

Wagani, I. (2007). *Potentialités uranifères des sources volcaniques envisageables pour la formation des minéralisations de la région d'Arlit (Niger)*. Sciences de la Terre, Université de Paris-Sud, Faculté des Sciences d'Orsay.

Yeo, G. M. and Potter, E. G. (2010). Review of Reducing Mechanisms Potentially Involved in the Formation of Unconformity-type Uranium Deposits and their Relevance to Exploration. 2 :13.

## Annexes

Échantillon	$\mu^{52}\text{Cr}$ (ppm)	err	$\mu^{53}\text{Cr}$ (ppm)	err
Mc Clean Lake 1	-5,1	5,3	-6,2	3,0
SOM 1	-4,4	2,8	-2,8	2,5
Mongolie	3,9	5,7	2,1	6,3
Jordanie	37,5	2,0	26,7	5,5
RCA	74,0	2,5	54,6	3,5
ORE	3,3	9,0	1,8	7,2

Tableau 6.5 | Compositions isotopiques indépendantes de la masse des minerais uranifères. Rapport isotopique de normalisation :  $^{50}\text{Cr}/^{54}\text{Cr}$ . L'erreur attribuée à chaque échantillon correspond à l'erreur interne (2SE).

Échantillon	$\mu^{52}\text{Cr}$ (ppm)	err	$\mu^{53}\text{Cr}$ (ppm)	err
Mc Clean Lake 2	-8,4	3,2	-9,3	3,1
Eluate	5,0	2,4	-3,4	3,5
Raffinate	0,0	7,0	1,9	10,0
ADU	5,6	2,7	3,2	3,8
NUF 580	-3,6	5,3	-0,9	3,8
Morille 1	-1,8	3,3	-2,0	5,4

Tableau 6.6 | Compositions isotopiques indépendantes des étapes d'enrichissement de l'uranium et concentrés uranifères. Rapport isotopique de normalisation :  $^{50}\text{Cr}/^{54}\text{Cr}$ . L'erreur attribuée à chaque échantillon correspond à l'erreur interne (2SE).



## **Chapitre 7**

# **Conclusions et perspectives**



## Conclusions

Les études démontrant l'existence de fractionnements dépendants de la masse (MDF) intervenant sur les isotopes du chrome en milieu naturel sont très abondantes [Ellis (2002)][Kitchen et al. (2004)][Berna et al. (2010)][Kanagaraj and Elango (2019)]. Celles-ci suggèrent également que l'intérêt de l'étude des MDF pour caractériser des processus géochimiques du Cr dans l'environnement peut parfois se révéler limité par la grande diversité et l'absence de spécificité de ces fractionnements [Zink et al. (2010)][Jamieson-Hanes et al. (2012)][Saad et al. (2017)].

Les travaux de ma thèse avaient pour but d'évaluer le potentiel de l'étude des fractionnements indépendants de la masse du chrome comme traceurs de processus géochimiques, industriels et environnementaux.

Dans un premier temps, les protocoles de purification chimique et de mesure au spectromètre de masse à ionisation thermique utilisés pour la caractérisation d'échantillons extraterrestres [Birck and Allègre (1985)][Trinquier (2005)] ont été adaptés afin de permettre l'étude d'échantillon terrestres de nature et composition diverse (minerais d'uranium, concentrés uranifères, eaux de nappes, charrées de chrome, échantillons de station d'épuration, ...). La méthode mise en place a permis la purification du Cr contenu dans ces échantillons et la mesure des anomalies indépendantes de la masse avec une reproductibilité comparable aux méthodes les plus précises publiées ces dernières années (e.g. Göpel et al. (2015)).

Des fractionnements isotopiques indépendants de la masse du Cr n'avaient auparavant été observés que lors de réaction d'extraction par solvant réalisées en laboratoire [Fujii et al. (2002)] [Fujii et al. (2008)]. Les travaux réalisés au cours de cette thèse ont permis d'identifier de tels fractionnements sur des échantillons synthétiques issus de réactions de photo-oxydation du Cr(III), mais également sur des échantillons naturels tels que des eaux contaminées et ou des minerais d'uranium.

Notre étude a mis en évidence des fractionnements isotopiques indépendants de la masse induits par la réaction de photo-oxydation du Cr(III) en solution et a démontré que ces fractionnements sont liés aux différences de rayon de la charge nucléaire. Elle a également permis d'obtenir une meilleure compréhension des phénomènes menant au déroulement de MIF. En particulier, les relations entre la spéciation du Cr et l'occurrence de MIF ont pu être explorées. En effet, la spéciation du Cr en milieu aqueux est complexe et s'avère avoir une grande influence sur l'intervention de MIF lors de la réaction de photo-oxydation, comme cela a été démontré par nos travaux. De plus, il a été possible d'identifier des MIF lors de processus cinétiques et de processus à l'équilibre. Ces aspects montrent la spécificité de ce type de fractionnement qui pourrait s'avérer extrêmement utile dans un contexte de traçage géochimique.

Enfin, les méthodes de purification chimique et d'analyse des MIF du Cr, ainsi que les expériences

de photo-oxydation ont permis d'étudier et d'obtenir une meilleure compréhension des MIF mesurés au sein d'échantillons naturels.

L'étude d'une zone polluée en chrome située dans la région de Kanpur (Uttar Pradesh, Inde), regroupant à la fois des échantillons issus de processus industriels (tanneries et stations d'épuration) et des échantillons naturels (eaux de nappes) a mis en avant la spécificité des MIF du chrome dans ce contexte. En effet, ces derniers n'ont pu être identifiés que dans les eaux de nappes et non dans les échantillons issus des processus industriels. Ces MIF ont pu être attribués à la réduction progressive du Cr(VI) lors de la percolation de l'eau dans les sols, causant un phénomène de distillation isotopique. L'occurrence rare mais tout de même présente semble faire de l'analyse des MIF un outil prometteur pour le traçage des comportements géochimiques du Cr dans un contexte océanographique, s'il existe dans l'océan des processus analogues à ceux étudiés au cours de cette thèse.

La caractérisation des signatures isotopiques indépendantes de la masse du chrome au sein des minerais d'uranium et des étapes de purification de celui-ci a également révélé l'intérêt que pourrait procurer cet outil dans le traçage des matériaux nucléaires. Les analyses effectuées sur les minerais d'uranium ont montré que les MIF étaient spécifiques des dépôts uranifères formés à faible température (phosphorites), ce qui peut se révéler être un proxy intéressant pour remonter à l'origine des minerais. L'étude des MIF induits par les processus industriels de purification de l'uranium a montré que ces procédés étaient peu susceptibles d'induire des anomalies indépendantes de la masse, préservant ainsi la signature isotopique du minerai. Ainsi, si cet outil ne permet pas à lui-seul de caractériser l'origine et le processus de purification subit par le minerai d'uranium il semble être un paramètre intéressant à combiner avec d'autres traceurs tels que la composition isotopique dépendante de la masse en molybdène [Migeon et al. (2020)] ou le profil de terres rares [Varga et al. (2017)].

Tous les fractionnements isotopiques indépendants de la masse mesurés dans nos échantillons ont été attribués à un effet de décalage en champ. L'effet d'isotope magnétique, bien que susceptible d'intervenir au sein du système isotopique du Cr n'a pas été identifié. La considération de paramètres physiques tels que les différences de rayon carré moyen de la distribution des charges nucléaires entre isotopes et les densités d'électrons au voisinage du noyau ont permis d'expliquer nos observations et fournissent une grande cohérence entre la théorie des fractionnements isotopiques et les phénomènes observés.

## Perspectives

Les perspectives ouvertes par l'étude des fractionnements indépendants de la masse comme potentiels traceurs géochimiques environnementaux sont nombreuses.

Nous avons montré au cours de cette étude que des MIF se produisaient au cours de phénomènes

naturels. Cependant, afin de contraindre au mieux les paramètres régissant l'existence et l'amplitude de tels fractionnement les domaines introduits dans cette étude mériteraient d'être approfondis.

Concernant la génération d'échantillons synthétiques fractionnés, il serait intéressant d'étudier l'effet de l'oxydation par d'autres voies réactionnelles (via des réactions avec des oxydes de manganèse par exemple) et de la réduction (par la matière organique ou par le Fe(II) par exemple) afin de mieux comprendre les signatures observées dans les milieux naturels et notamment dans les eaux. Les expériences de photo-oxydation mériteraient également d'être approfondies, notamment par l'étude de l'influence de ligands organiques tels que le citrate sur les MIF induits par la réaction. On pourrait s'attendre à ce que la nature des ligands puisse influencer sur l'amplitude et/ou la direction des fractionnements observés.

Il serait également intéressant de diversifier les analyses effectuées sur les échantillons naturels.

Concernant les échantillons associés au problème de pollution en Cr de la région de Kanpur, certains aspects tels que les sols irrigués ou encore les boues de tanneries épandues dans l'environnement n'ont pas pu être analysés au cours de cette étude et mériteraient d'être étudiés afin d'obtenir un panorama plus complet des fractionnements de type MIF associés à la pollution par le chrome. De plus, l'analyse des eaux de lessivage des charrées de chrome pourraient apporter des informations de valeur sur les réactions à l'origine des MIF mesurés au sein des eaux de nappes.

Les premières analyses menées sur les minerais uranifères ont montré que seuls les minerais associés à des dépôts de faible température présentaient des MIF. De plus l'amplitude de ceux-ci s'est révélée être variable suivant l'environnement de dépôt (marin ou continental). L'analyse d'un plus grand nombre de minerais de basse température pourrait permettre d'approfondir les connaissances sur les relations entre environnements de dépôt et amplitude des MIF, ouvrant la perspective de l'utilisation des MIF du Cr comme traceur robuste de l'origine géographique des minerais uranifères formés à basse température.

## Bibliographie

- Berna, E. C., Johnson, T. M., Makdisi, R. S., and Basu, A. (2010). Cr Stable Isotopes As Indicators of Cr(VI) Reduction in Groundwater : A Detailed Time-Series Study of a Point-Source Plume. *Environmental Science & Technology*, 44(3) :1043–1048.
- Birck, J.-L. and Allègre, C. J. (1985). Evidence for the presence of  $^{53}\text{Mn}$  in the early solar system. *Geophysical Research Letters*, 12(11) :745–748.
- Ellis, A. S. (2002). Chromium Isotopes and the Fate of Hexavalent Chromium in the Environment. *Science*, 295(5562) :2060–2062.
- Fujii, T., Moynier, F., Yin, Q.-Z., and Yamana, H. (2008). Mass-Independent Isotope Fractionation in the Chemical Exchange Reaction of Chromium (III) Using a Crown Ether. *Journal of Nuclear Science and Technology*, 45(sup6) :6–9.
- Fujii, T., Suzuki, D., Gunji, K., Watanabe, K., Moriyama, H., and Nishizawa, K. (2002). Nuclear Field Shift Effect in the Isotope Exchange Reaction of Chromium(III) Using a Crown Ether. *The Journal of Physical Chemistry A*, 106(30) :6911–6914.
- Göpel, C., Birck, J.-L., Galy, A., Barrat, J.-A., and Zanda, B. (2015). Mn–Cr systematics in primitive meteorites : Insights from mineral separation and partial dissolution. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 156 :1–24.
- Jamieson-Hanes, J. H., Gibson, B. D., Lindsay, M. B. J., Kim, Y., Ptacek, C. J., and Blowes, D. W. (2012). Chromium Isotope Fractionation During Reduction of Cr(VI) Under Saturated Flow Conditions. *Environmental Science & Technology*, 46(12) :6783–6789.
- Kanagaraj, G. and Elango, L. (2019). Chromium and fluoride contamination in groundwater around leather tanning industries in southern India : Implications from stable isotopic ratio  $^{53}\text{Cr}/^{52}\text{Cr}$ , geochemical and geostatistical modelling. *Chemosphere*, 220 :943–953.
- Kitchen, J. W., Johnson, T. M., and Bullen, T. D. (2004). Chromium Stable Isotope Fractionation During Abiotic Reduction of Hexavalent Chromium. In *AGU Fall Meeting Abstracts*, volume 2004, pages V51A–0519.
- Migeon, V., Fitoussi, C., Pili, E., and Bourdon, B. (2020). Molybdenum isotope fractionation in uranium oxides and during key processes of the nuclear fuel cycle : Towards a new nuclear forensic tool. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 279 :238–257.
- Saad, E. M., Wang, X., Planavsky, N. J., Reinhard, C. T., and Tang, Y. (2017). Redox-independent chromium isotope fractionation induced by ligand-promoted dissolution. *Nature Communications*, 8(1) :1590.
- Trinquier, A. (2005). *La cosmochimie des isotopes du Cr*. PhD thesis, Université Paris 7 - Denis Diderot UFR Sciences Physiques de la Terre.

Varga, Z., Krajko, J., Peňkin, M., Novák, M., Eke, Z., Wallenius, M., and Mayer, K. (2017). Identification of uranium signatures relevant for nuclear safeguards and forensics. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 312(3) :639–654.

Zink, S., Schoenberg, R., and Staubwasser, M. (2010). Isotopic fractionation and reaction kinetics between Cr(III) and Cr(VI) in aqueous media. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74(20) :5729–5745.



## Résumé

L'étude des fractionnements dépendants de la masse (MDF) des isotopes du Cr a montré qu'il était possible d'utiliser ce système isotopique pour tracer les phénomènes d'oxydo-réduction, mais ce type de traçage présente également des limites : les MDF étant peu spécifiques, le lien entre signature isotopique et processus géochimique environnemental est parfois ardu à établir. La considération des fractionnements isotopiques indépendants de la masse (MIF) des isotopes du Cr pourrait ainsi s'avérer être un outil supplémentaire dans la compréhension de ces processus. L'objectif de ce projet de thèse a été de déterminer la validité de l'étude des MIF du Cr comme traceurs environnementaux. Dans ce but, une méthode de mesure de composition isotopique du Cr indépendante de la masse, applicable à des échantillons de nature variées et complexes a été développée. Le premier objectif a été de mieux comprendre les mécanismes à l'origine des MIF et les paramètres contraignant leur amplitude. Pour cela, un protocole de photo-oxydation du Cr(III) aqueux a été développé en laboratoire, et les MIF associés à cette réaction ont été analysés. Ce protocole a permis d'identifier des MIF d'amplitude dix fois supérieure à l'erreur instrumentale. De plus, l'expérience a révélé l'importance de la spéciation du chrome dans la magnitude des phénomènes de fractionnements isotopiques indépendants de la masse. Ensuite, la méthode de purification chimique et d'analyse isotopique, ainsi que les connaissances apportées par l'étude d'échantillons expérimentaux ont été investies dans l'analyse d'échantillons naturels et industriels. L'étude d'échantillons variés associés à la problématique de pollution en Cr par les activités de tannerie de cuir dans la région de Kanpur (Uttar Pradesh, Inde) a confirmé la présence et la spécificité des MIF du Cr au sein d'échantillons naturels. En effet, parmi la grande diversité d'échantillons analysés (sels et charrées de chrome, étapes d'épuration et eaux de nappes souterraines) seules les eaux de nappes souterraines présentent des MIF pour les isotopes du Cr. Ces MIF ont été attribués à la réduction progressive du Cr(VI) lors de la percolation des eaux polluées par les charrées de chrome dans les sols. Enfin, le potentiel de l'étude des MIF du Cr a été évalué dans un but de traçage des minerais et des étapes d'enrichissement de l'uranium, afin de servir la lutte contre la prolifération nucléaire. Les travaux réalisés au cours de cette thèse ont également permis d'identifier des MIF spécifiques aux minerais d'uranium associés à des dépôts de basse température (phosphorites), avec une amplitude variant selon l'environnement de dépôt (marin ou continental). Les processus industriels de purification de l'uranium ne semblent en revanche pas générer de MIF sur les isotopes du Cr, permettant de conserver la signature isotopique originelle du minerai. Tous les MIF identifiés au cours de ce projet de thèse ont pu être attribués à un effet de décalage en champ nucléaire. Ainsi, bien que susceptible d'intervenir sur l'isotope  $^{53}\text{Cr}$ , aucun effet d'isotope magnétique n'a été identifié. L'amplitude et le sens des MIF par effet de décalage en champ nucléaire prédits par la théorie se sont révélés être en très bon accord avec les résultats expérimentaux obtenus au cours de cette thèse.